ERGEBNISSE DER AGRIKULTURCHEMIE

ERGEBNISSE DER AGRIKULTURCHEMIE

IM AUFTRAGE DER FACHGRUPPE
FÜR LANDWIRTSCHAFTLICHE CHEMIE
BEIM VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

HERAUSGEGEBEN
VON
DR. F. HONCAMP
ORDENTL. PROFESSOR AN DER LANDESUNIVERSITÄT UND DIREKTOR
DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN VERSUCHSSTATION ZU ROSTOCK i. M.

2. BAND: 1930
MIT 60 TABELLEN UND 54 ABBILDUNGEN



VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10

Druck von Maurer & Dimmick, G. m. b. H., Berlin SO 16

Inhalt

Vorwort

Der erste Band des Jahrbuches für landwirtschaftliche Chemie hat so allgemeine Anerkennung und Zustimmung gefunden, daß sich Verlag und Herausgeber entschlossen haben, auch die auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. 1930 in der Fachgruppe für landwirtschaftliche Chemie gehaltenen Vorträge zu sammeln und zu veröffentlichen. Je schwieriger sich die wirtschaftlichen Verhältnisse und nicht zum wenigsten in der Landwirtschaft gestalten, desto mehr werden und müssen die wissenschaftlichen Forschungen einsetzen, um mitzuhelfen, diese Schwierigkeiten zu überwinden. Die auf der diesjährigen Hauptversammlung gehaltenen Vorträge betreffen eine Anzahl von Fragen, denen nicht nur ein wissenschaftliches Interesse zukommt, sondern die auch, wie z. B. die Feststellung des Nährstoffgehaltes der Böden, eine große Bedeutung für die praktische Landwirtschaft besitzen. Die Vorträge wenden sich daher nicht nur an die engere Fachwissenschaft, sondern an alle Kreise, die berufen sind, an der Förderung der Landwirtschaft auf naturwissenschaftlicher Grundlage mitzuarbeiten.

Rostock i. Meckl., Weihnachten 1930.

F. Honcamp.

Die Zusammensetzung von Bodenlösungen und das Wachstum von Pflanzen in sehr verdünnten Lösungen.

Von M. v. Wrangell (Fürstin Andronikow).
Institut für Pflanzenernährung an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Hohenheim.

Zur Beurteilung eines Bodens in chemischer Beziehung, also auf seinen Vorrat an zugänglichen Pflanzennährstoffen hin, sind in den letzten Jahrzehnten die Laboratoriumsuntersuchungen immer mehr verlassen worden; es traten die physiologischen Methoden in den Vordergrund, welche nicht den Boden selbst, sondern seine Wirkung auf die Pflanzen erforschten; es wurde also nach gewissen Symptomen ein Rückschluß auf den Boden und einzelne seiner Eigenschaften gezogen.

Die Arbeiten, die in den letzten Jahren im Pflanzenernährungs-Institut durchgeführt wurden, fußen auf der Anschauung, daß für die Aufnahme von Salzen, also für die Ernährung der Pflanze, die Zusammensetzung der Bodenlösung, welche die Wurzeln umspült, bestimmend ist, daß also die Erforschung des wasserlöslichen Anteils der Mineralstoffe von der größten Bedeutung ist.

Um die Zusammensetzung der Bodenlösung kennenzulernen, war folgendes notwendig:

1. Feine analytische Methoden, die bei genügender Exaktheit die Durchführung von Massenuntersuchungen möglich machten.

2. Die Kenntnis, wie Pflanzen in Lösungen wachsen, die in ihrer Verdünnung den natürlichen Bodenlösungen gleichkommen.

3. Endlich war es notwendig, eine Brücke zu schlagen, welche es gestattet, auf Grund des Laboratoriumsbefundes ein Urteil über den Nährstoffzustand des Bodens zu fällen.

Analytische Methoden.

Da mein Hauptarbeitsgebiet die Ernährung der Pflanze mit Phosphorsäure war, so begann ich 1922 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie mit der kritischen Prüfung der bis dahin bekannten feinen Methoden zur Bestimmung von Phosphorsäure. Verschiedene Methoden erkannte ich als nicht geeignet für unsere Zwecke, so die nephelometrischen, welche optisch reine Lösungen verlangen, was bei Bodenlösungen kaum zu erreichen ist; ebensowenig befriedigten die Versuche mit der Ferrocyankaliummethode nach Kleinmann, der Vanadiummethode von Misson, oder der mikrovolumetrischen nach Hamburger. Dagegen erwies sich als sehr brauchbar für colorimetrische Bestimmungen die Blaufärbung des fünfwertigen Molybdäns bei Gegenwart von Phosphorsäure, wobei die vielfach verwendeten organischen Reduktionsmittel infolge der Gegenwart von Kieselsäure sich als nicht anwendbar erwiesen, dagegen brauchbar das Zinnchlorür in saurer Lösung, das zuerst von van Eck und später von Dénigès benutzt wurde. Schon im Jahre 1922 habe ich die Bedingungen gefunden, welche es gestatten, in dieser Weise die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Bodenlösungen mit einer Genauigkeit von 3—4% zu bestimmen, und dort, wo es sich um optisch reinere Lösungen (z. B. Nährlösungen) handelt, läßt sich diese Genauigkeit bis auf 1% steigern; 0,01 mg P_2O_5 in 100 cm^3 genügen völlig, die unterste Grenze des Bestimmbaren liegt bei 0,001 mg in 100 cm^3. Diese Methode wird jetzt allgemein angewandt und hat sich hinreichend bewährt. An einigen Orten wird genau nach unseren Vorschlägen gearbeitet, in einigen Ländern und Instituten sind Veränderungsvorschläge gemacht worden; wir sind aber bis jetzt bei der von uns 1922 erstmalig ausgearbeiteten Anordnung geblieben. An Apparaten ist für die Durchführung solch einer Analyse für die Bodenextrakte eine Hängezentrifuge und ein Eintauchcolorimeter notwendig; zur Bestimmung der natürlichen Bodensäfte, wie sie mittels der Pressung zu gewinnen sind, ist noch eine Bodenpresse notwendig, doch läßt sich nach unseren Erfahrungen in den weitaus meisten Fällen auch durch Untersuchung der Bodenextrakte allein ein klares Bild über den Phosphorsäurestand eines Bodens gewinnen.

Auch für die Bestimmung des wasserlöslichen Bodenkalis haben wir mit Herrn Dipl.-Landw. Beutelspacher in den

letzten zwei Jahren eine colorimetrische Methode ausgearbeitet. Es handelt sich hier um die Fällung des Kaliums als Kobaltikaliumnitrit, wozu eine absolute Menge von 0,01—0,1 mg K_2O genügt. Der Niederschlag wird in Zentrifugengläschen ausgewaschen, in NaOH gelöst und die salpetrige Säure mit Indol colorimetriert; diese Bestimmung läßt sich mit einer Genauigkeit von ±2% durchführen und auf Kali umrechnen.

Die Salpetersäure und die Nitrate in Bodenlösungen lassen sich mit Diphenylbenzidin gut bestimmen. Bekanntlich verläuft nach Wieland u. a. der Oxydationsprozeß bei der Blaufärbung des Diphenylamins in verschiedenen Stufen und eignet sich deshalb kaum für quantitative colorimetrische Bestimmungen. Eines dieser Zwischenprodukte ist das Diphenylbenzidin, und es wurde von verschiedenen Autoren darauf hingewiesen, daß das Diphenylamin beim Nachweis von Nitraten und Nitriten zweckmäßigerweise durch jenes ersetzt wird. Die methodischen Angaben jedoch, die bis jetzt vorlagen, so die von Letts und Rea, waren ungeeignet, da sie nahezu dieselbe Unregelmäßigkeit und Unzuverlässigkeit zeigten, wie bei Anwendung von Diphenylamin und zudem für Massenanalysen ziemlich umständlich waren. Herr Dipl.-Landw. Schmid hat in meinem Institut die Bedingungen geprüft, unter denen eine zuverlässige und gleichmäßig auftretende Blaufärbung zu erzielen ist und die colorimetrischen Bestimmungsgrenzen festgestellt. Der optimale Bereich liegt zwischen 0,05 und 0,2 mg N im Liter, und da mit dem Mikro-Colorimeter nicht mehr als einige Kubikzentimeter notwendig sind, so genügen also etwa 0,0001 mg N absoluter Menge. Der durchschnittliche Fehler steigt nicht über 5%. In letzter Zeit ist durch Herrn Dipl.-Landw. Ehinger noch eine kleine Verbesserung vorgenommen worden, indem das Reagenz, Diphenylbenzidin in konzentrierter Schwefelsäure, das schwer zu pipettieren ist, vor der Zugabe unter Kühlung verdünnt wird; dadurch läßt sich auch der mittlere Fehler herabdrücken. Natürlich erhält man bei dieser Bestimmungsart nicht nur das NO_3-, sondern auch das NO_2-Ion.

Das Ammoniak läßt sich in klaren Flüssigkeiten mikrocolorimetrisch nach Kleinmann mit Nesslers Reagenz bestimmen, wobei eine absolute Menge von 0,001 mg N sich mit einem Fehler von 1—2% bestimmen läßt. Bei Bodenlösungen läßt sich wegen der Eigenfärbung der Lösungen das Ammoniak

nicht direkt mit Nesslers Reagenz bestimmen. Die Bodenlösungen werden also zunächst im Mikrokjeldahl in vorgelegte $^{n}/_{20}$ Schwefelsäure überdestilliert und dann mit Nesslers Reagenz bestimmt; es genügen 0,002—0,005 mg N; diese Destillation läßt sich bei richtiger Anordnung in etwa zehn Minuten durchführen und macht keine besonderen Schwierigkeiten.

Ich habe hier die colorimetrischen Methoden geschildert, wie wir sie im Pflanzenernährungs-Institut für die einzelnen Nährstoffe in großer Verdünnung ausgearbeitet haben. Die Farbvorgänge an sich waren bekannt. Die Hauptarbeit liegt aber bekanntlich in den Voruntersuchungen auf Anwendbarkeit solcher Methoden auf Lösungen, welche verschiedene Beimengungen enthalten, teils Salze, teils auch disperse und kolloidale Trübungen. Ist diese Vorarbeit einmal geleistet und die analytische Methode angenommen, so wird es immer geschehen, daß von verschiedenen Seiten kleine Veränderungs- und Verbesserungsvorschläge kommen, welche angenommen oder abgelehnt werden können, welche aber nur möglich waren auf Grund der vorher geleisteten umfangreichen Arbeiten.

Das Wachstum der Pflanzen in sehr verdünnten fließenden Lösungen.

Wenn das vorhin Dargelegte gezeigt hat, wie es uns möglich wurde, durch Methoden, welche Massenuntersuchungen gestatten, die Zusammensetzung von Bodenextrakten und natürlichen Bodenlösungen zu bestimmen, so blieb die weitere Frage zu lösen, wie sich Pflanzen entwickeln, die in derartig verdünnten Lösungen wachsen.

Auf Grund unserer Untersuchungen haben wir für natürliche Bodenlösungen im Durchschnitt etwa folgende

Tabelle 1.
Konzentration natürlicher Bodenlösungen in mg/l (Preßsäfte).

	P_2O_5	K_2O	NH_4 N/l	NO_3 N/l
Minimum . . .	0,02	0,4	1	—
im Durchschnitt	0,1—1	2—7	2—4	10—20
Maximum . .	9	1000	6,2	140

Zahlen gefunden, wobei ich bemerke, daß unser Beobachtungsmaterial für Stickstoff noch klein ist:

In einer Reihe von Arbeiten, die schon veröffentlicht wurden, beschäftigten wir uns zunächst mit der Frage, mit welcher Geschwindigkeit und welcher Vollständigkeit die oben genannten Nährstoffe von Pflanzen aus verdünnten Lösungen entnommen werden können. Wir konnten feststellen, daß besonders schnell und vollständig das Ammoniak entnommen wird. Eine Maispflanze kann innerhalb einiger Stunden die letzten Spuren von Ammoniak einer Lösung entnehmen, so daß sich dieser Vorgang sogar als Demonstrationsversuch in einer Vorlesung gut eignet. Das NO_3-Ion wird langsamer aufgenommen, besonders wenn es gleichzeitig mit dem Ammoniak dargeboten wird; hier spielen verschiedene Faktoren, so z. B. die Reaktion, eine Rolle; auf Einzelheiten kann ich leider der Zeit wegen nicht eingehen. Am langsamsten wird die Phosphorsäure aufgenommen. Die Untersuchung der Verhältnisse gestaltet sich hier am schwierigsten, weil bei kleinen Wurzelverletzungen Phosphorsäure wieder in die Außenlösung zurücktritt, was bei Ammoniak z. B. nie der Fall zu sein pflegt.

Die Aufnahme der Nährstoffe erfolgt innerhalb kurzer Zeiträume gleichmäßig und zwar entsprechend der Adsorptionsisotherme

$$c = kc_1^{\frac{1}{n}}$$

$$\text{oder} \quad \log c = \log k + \frac{1}{n} \log c_1$$

Nachweisen läßt sich dieses durch folgende Versuchsanordnung: Wir setzen unter gleichen Bedingungen gezogene, in Gewicht und Größe möglichst übereinstimmende Maispflanzen in Lösungen verschiedener Konzentration und bestimmen innerhalb sehr kurzer Zeit die Aufnahme des betreffenden Nährstoffs. Setzen wir dann die gefundenen Werte in das Logarithmennetz, so gelangen wir bei nicht zu weit auseinanderliegenden Konzentrationen zu Geraden; dieses gilt natürlich nur innerhalb gewisser Grenzen, wenden wir zu hohe Konzentrationen an, so treten Störungen im Ernährungsvorgang des lebenden Organismus ein.

Den fließenden Lösungen, in denen wir unsere Versuchspflanzen wachsen ließen, erteilten wir nun jene in Bodenlösungen gefundenen Konzentrationen, wobei wir außer den

vier erwähnten Nährstoffen noch eine gewisse Menge an Salzen gaben, die in den Bodenlösungen nie fehlen, und als Ballaststoffe oder Pufferstoffe gewisse Aufgaben zu erfüllen haben; wir gaben das, was im Durchschnitt der verschiedensten Analysen von Bodenwässern gefunden wurde: 70 mg $CaSO_4$, 20 mg $MgSO_4$, 30 mg $CaCl_2$, 20 mg NaCl je Liter. Bei einem Versuch mit Mais, den wir in diesem Frühjahr durchführten, erhielten die Pflanzen an Nährstoffen 4,6 mg K_2O, 3 mg N, und zwar 1,5 mg als NH_4 und 1,5 mg als NO_3, und steigende Mengen von P_2O_5. Lösung I enthielt 0,05 mg P_2O_5, Lösung II 0,3 und Lösung III 1,8; eine vierte Lösung enthielt neben 0,05 mg P_2O_5 noch 10 mg SiO_2 je Liter, um die immer wieder auftauchende Frage zu untersuchen, ob die Kieselsäure die Phosphorsäureaufnahme beeinflußt, oder sogar als Ersatz für Phosphorsäure dienen kann. Die Antwort erfolgte in negativem Sinne; die zugegebene kolloidale Kieselsäure übte keinerlei Einfluß auf die Phosphorsäureernährung der Pflanzen aus.

Die Tabelle II gibt Aufschluß über die Höhen- und Gewichtszunahmen der Maispflanzen und ihren Verbrauch an den einzelnen Nährstoffen zu verschiedenen Zeiten. Bei Lösung I und Lösung IV mit der Konzentration von 0,05 mg

Abb. 1. Mais in fließender Lösung mit 0,3 P_2O_5/l.
11. 4. 1930.



Tabelle 2. Mais in fließender Lösung.

Grundlösung: 70 mg $CaSO_4$ 20 mg $MgSO_4$ 30 mg $CaCl_2$ 20 mg NaCl 4,6 mg K_2O 3,0 N je Liter.

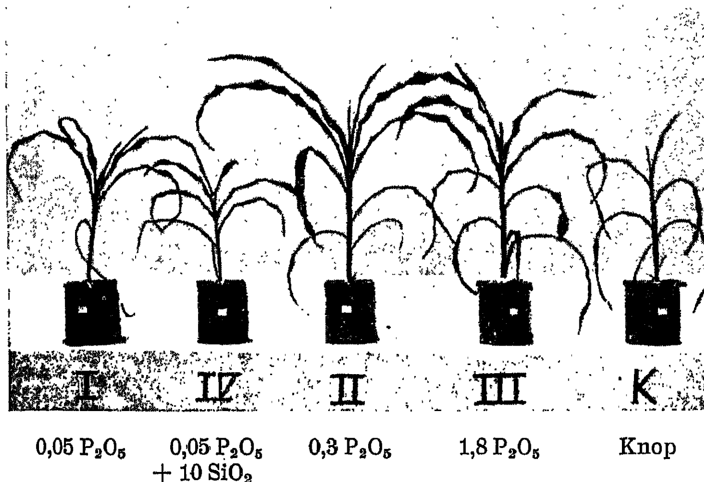
Datum	Lösung I 0,05 P_2O_5				Lösung II 0,3 P_2O_5				Lösung III 1,8 P_2O_5				Lösung IV 0,05 P_2O_5 + 10 SiO_2			
	Höhe	Gewicht	Durchflußgeschwindigkeit	Verbrauch P_2O_5	Höhe	Gewicht	Durchflußgeschwindigkeit	Verbrauch P_2O_5	Höhe	Gewicht	Durchflußgeschwindigkeit	Verbrauch P_2O_5	Höhe	Gewicht	Durchflußgeschwindigkeit	Verbrauch P_2O_5
	cm	g	l tgl.	mg tgl.	cm	g	l tgl.	mg tgl.	cm	g	l tgl.	mg tgl.	cm	g	l tgl.	mg tgl.
13. 2.	18	1,5			18	1,5			18	1,5			18	1,5		
			2—3,5	0,001			1,5—2	0,11			1,5	0,39			2—3,5	0,002
22. 2.	36				36				33				38			
			5—7,5	0,1			4—6	0,49			1,5—4,5	1,1			5—7,5	0,1
1. 3.	51				51				51				50			
			7,5—15	0,14			6—12	1,0			5	1,5			7,5—15	0,15
13. 3.	57	19,0 21,8			63	27,1 27,0			59	36,3 32,5			51	23,3 19,0		
			20	0,45			12—15	2,0			5	2,5			20	0,36
20. 3.	68	29,2			95				82				54	28,3		
			25—35 35	0,92 1,06			15—20	4,3			5—10 10	4,0 6,2			25—35 35	0,44 0,82
1. 4.	76	50,5			101	133 139			90	88 106,5			57	40,1		
							25—30 30	6,2 7,1			15	8,0 13,0				
6. 5.					110	258 253			94	129,5 158,0						

Tabelle 2a. Verbrauch von N und K_2O (mg/tgl.)

	NH_4	NO_3	K_2O
Lösung II	1—27	0,1—9	5,1—24
Lösung III	3—13,5	0—4,5	7,0—19,8

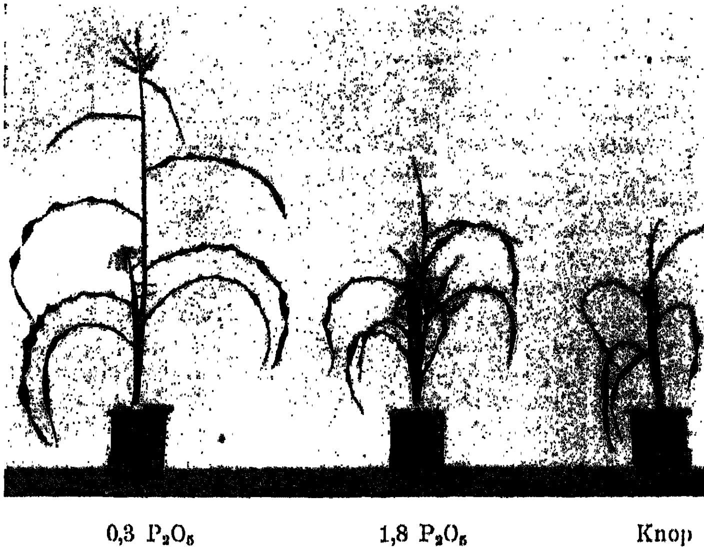
P_2O_5/Liter traten nach anfänglich schönem Wachstum nach etwa einem Monat deutliche Phosphorsäuremangelerscheinungen auf, und trotzdem wir die Geschwindigkeit des Durchflusses nun immer wieder steigerten, war dieser Phosphorsäuremangel nicht mehr zu beheben; nachdem die Geschwindigkeit schließlich 35 l je Pflanze und Tag betrug, brachen wir den Versuch aus technischen Gründen ab. Die Antwort hatten wir erhalten; eine Konzentration von 0,05 mg P_2O_5/Liter ist auch bei großer Durchflußgeschwindigkeit zu gering, um eine normale Maispflanze ausreichend mit Phosphorsäure zu versorgen. Dagegen haben wir bei einer Konzentration von 0,3 mg P_2O_5 die normalste und schönste Entwicklung der Pflanzen beobachten können. Die Abb. 1 zeigt, daß die beiden Parallelpflanzen sich so völlig gleichmäßig entwickelten, daß man annehmen könnte, daß wir es hier mit ein und demselben Individuum zu tun haben. Jedes folgende Blatt, die männlichen und weiblichen Blüten traten am gleichen Tage, ja fast zur gleichen Stunde auf; Gewicht und Höhe blieben sich völlig gleich. Dieses waren auch die einzigen Pflanzen, welche männliche und weibliche Blüten völlig normal entwickelten. In der Lösung III mit der höheren Phosphorsäurekonzentration von 1,8 mg/l wurden überhaupt keine männlichen Blüten entwickelt und die weib-

Mais in fließender Lösung.
Abb. 2. (24. 3. 1930.)



0,05 P_2O_5 | 0,05 P_2O_5 + 10 SiO_2 | 0,3 P_2O_5 | 1,8 P_2O_5 | Knop

Abb. 3. (12. 4. 1930.)



0,3 P_2O_5 1,8 P_2O_5 Knop

lichen traten viel später auf. Die Parallelpflanzen zeigten große individuelle Verschiedenheiten. Noch größer waren diese Habitusverschiedenheiten bei Pflanzen, die wir in Knop-Lösungen wachsen ließen. Bei diesen unausgeglichenen, mastigen Pflanzen, die als typische Wasserkulturpflanzen bezeichnet werden können, unterblieb innerhalb der Versuchszeit von etwa 12 Wochen die Ausbildung männlicher und weiblicher Blüten.

Die Wachstumsversuche werden fortgesetzt. Es sind noch viele interessante Fragen zu lösen, so z. B. das Verhalten der verschiedenen Kulturpflanzen zu Lösungen verschiedener Konzentration und Zusammensetzung, und die Grenzen, bei denen für Kali und Stickstoff deutliche Mangelerscheinungen auftreten.

Beurteilung des Nährstoffzustandes von Böden nach unseren Methoden.

In den letzten Jahren haben wir gute Ergebnisse erzielt beim Versuch, den Nährstoffzustand nach unseren Methoden zu beurteilen; in bezug auf die Phosphorsäure sind diese Vor-

versuche schon abgeschlossen, und wir können auf Grund unserer Befunde uns ein abschließendes Urteil über den Phosphorsäurestand der Böden gestatten. Bei Kali und Stickstoff ist unser Untersuchungsmaterial noch zu klein, um bestimmte Rezepte geben zu können. Die Verhältnisse liegen hier auch sehr verschieden. Bei der Phosphorsäure, als einem schwerlöslichen und im Boden stark absorbierbaren Stoff, finden wir sowohl bei nacheinanderfolgenden Auspressungen wie auch bei mehrmaligen Extraktionen gleichmäßige Abfälle in der herauslösbaren Menge, so daß wir. die uns wichtig erscheinenden Größen — den in der Bodenflüssigkeit gelösten Anteil an P_2O_5, die Gesamtmenge an wasserlöslicher P_2O_5 und die Nachlieferungsgeschwindigkeit des Bodens — auf Grund bestimmter Formeln und Ansätze berechnen oder mindestens beurteilen können. Beim Kali als einem leichtlöslichen Stoff ist der Abfall von der ersten zur zweiten Extraktion, bzw. dem ersten und zweiten Preßsaft, steiler, und die Schwankungen in den Lösungen eines und desselben Bodens unter dem Einfluß der Jahreszeit, der Niederschläge und der Düngung größer, wenn auch hier die natürliche Absorptionskraft des Bodens für Kali regulierend eingreift. Der Gehalt der Bodenlösungen an Ammoniak und Nitraten ist natürlich von biologischen Vorgängen und dem Zerfall der organischen Substanz im Boden weitgehend beeinflußt. Auch hier hoffen wir, durch systematische Untersuchungen einzelner Böden zu verschiedenen Jahreszeiten Einblicke zu erhalten.

Zum Schluß seien einige Beispiele gegeben, wie man sich von der Wirkung und Verteilung von Düngemitteln im Boden auf Grund unserer Methoden einen Einblick verschaffen kann. Über die Erhöhung der Konzentration der Bodenlösung unter dem Einfluß von Düngesalzen haben wir ja schon in früheren Veröffentlichungen berichtet. Bei einer Kalidüngung gelingt es z. B., den Gehalt von etwa 4 mg K_2O im Liter auf 70 zu heben, bei Phosphorsäure je nach der Löslichkeit des Phosphats von 0,3 auf 0,8 (Rohphosphat) bzw. 5,0 (Thomasmehl). Auf diese Versuche sei hier nur kurz hingewiesen. Die nun folgende Tabelle soll zeigen, wie es gelingt, die Wirkung und Verteilung verschiedener Phosphatdüngemittel in Böden zu verschiedenen Jahreszeiten zu verfolgen.

Die Düngesalze wurden nach dem Ausstreuen auf die kleinen Parzellen sehr sorgfältig mit Hacke und Rechen in einer Tiefe von 5 cm untergebracht und vermischt. Der sandige

Tabelle 3.

Verteilung der Düngerphosphorsäure im Boden (mg P_2O_5/l). Sandiger Lehm (sehr P_2O_5-bedürftig).

Zeit nach der Düngung	ohne P_2O_5		Thomasmehl		Superphosphat	
	0—15 cm	40 cm	0—15 cm	40 cm	0—15 cm	40 cm
0 Tage	0,017	0,015	0,23	0,015	0,53	0,015
1 Monat	0,017	konstant	0,22	konstant	0,31	—
2 Monate	0,017	„	0,20	„	0,32	+ **0,04**
3 „	0,017	„	0,20	„	0,28	+ **0,08**
4 „	0,018	„	0,19	„	0,20	+ **0,15**

Schwerer Lehm (nicht P_2O_5-bedürftig).

Zeit nach der Düngung	ohne P_2O_5			Thomasmehl			Superphosphat		
	0—15 cm	15—25 cm	25—40 cm	0—15 cm	15—25 cm	25—40 cm	0—15 cm	15—25 cm	25—40 cm
0 Tage	0,28	0,10	0,05	0,54	0,12	0,05	1,1	0,10	0,04
1 Monat	0,27	0,17	0,049	0,50	0,16	0,05	1,1	0,21	0,03
2 Monate	0,30	0,14	0,05	0,53	0,17	0,05	1,3	0,22	0,03
3 „	0,28	0,09	0,05	0,40	0,20	0,05	0,66	0,18	0,04

Lehmboden, der eine Konzentration von etwa 0,02 mg P_2O_5/l zeigt, ist extrem phosphorsäurebedürftig; der Gehalt läßt sich sowohl durch eine Thomasmehl- wie eine Superphosphatdüngung auf etwa das 10fache erhöhen. Diese Erhöhung nahm mit der Zeit nur langsam ab; sie sank beim Thomasmehl von ursprünglich 0,23 in vier Monaten auf 0,19 und beim Superphosphat von 0,53 auf 0,20, blieb also innerhalb dieser Zeit noch beträchtlich höher als in der natürlichen Bodenlösung. In den tieferen Untergrund (40 cm) gelangte von der Thomasmehlphosphorsäure nichts, und erst im zweiten Monat nach der Superphosphatdüngung stieg im Untergrund der Gehalt an Phosphosphorsäure.

Der zweite Versuch wurde auf einem nichtphosphorsäurebedürftigen, schweren Lehmboden durchgeführt mit einem natürlichen Gehalt von 0,28 mg P_2O_5/l; wie uns die Wasserkulturen zeigen, ist bei solch einer Konzentration die Pflanze genügend mit Phosphorsäure versorgt, was sich durch Gefäß- und Feldversuche bestätigen läßt. Auf diesem

absorptionsstarken Boden wird die Konzentration durch eine Phosphorsäuredüngung nur wenig erhöht. Von der Düngerphosphorsäure ging in einer Tiefe von 25—40 cm nichts über, und in der Bodenschicht von 15—25 cm war in den ersten zwei Monaten gleichfalls keine Erhöhung zu bemerken. Im dritten Monat war hier eine geringfügige Erhöhung durch Thomasmehl und etwas früher durch Superphosphat zu bemerken. Infolge der starken Absorptionskraft des Bodens verschwindet allmählich die durch die Düngersalze hereingetragene Phosphorsäure aus der Lösung, und im dritten Monat ist nur eine geringfügige Erhöhung gegenüber ungedüngt zu beobachten: ungedüngt etwa 0,3, Thomasmehl 0,4, Superphosphat 0,66.

Wir glauben, mit unseren Methoden einen tieferen Einblick getan zu haben in die natürlichen Nährstoffverhältnisse der Böden und in die Möglichkeiten, diesen Nährstoffzustand durch Zuführung löslicher Düngesalze zu verändern.

Die Frage der Ermittlung des Nährstoffgehaltes der Böden auf biochemischem Wege.

Prof. Dr. H. NIKLAS.

Agrikulturchemisches Institut Weihenstephan der Technischen Hochschule München.

Die biologischen Verfahren zur Bestimmung der Nährstoffbedürftigkeit eines Bodens gehen vor allem darauf hinaus, aus dem Entwicklungsverlauf von Mikroorganismen in unvollständigen Elektivnährlösungen, die statt des zu prüfenden Nährstoffes eine bestimmte Menge Boden enthalten, Rückschlüsse auf den Gehalt desselben an den der Nährlösung nicht zugesetzten Stoffen zu ziehen. Diese Untersuchungen stützten sich also auf die Beobachtung, daß ähnlich wie die höheren Pflanzen auch die Kleinlebewesen auf einseitige Nährstoffwirkungen mehr oder weniger deutlich reagieren. In ihrer Durchführung haben sie im Wesen Ähnlichkeit mit dem sogenannten Mangelversuch.

An dieser Stelle interessiert, zu erfahren, wie man eigentlich zu diesen biologischen Methoden gekommen ist. Als in Dänemark die Kohlhernie vernichtend auftrat, der gegenüber die Anwendung von Kalk als ein wirksames Bekämpfungsmittel von den Pflanzenpathologen wiederholt empfohlen wurde, war man bestrebt, vor allem die Böden auf ihren Kalkgehalt zu prüfen. Dazu suchte man selbstverständlich einfache und billige Schnellmethoden auszuarbeiten und anzuwenden. Es stellte sich nun bei Kalkungsversuchen auf kalkbedürftigen dänischen Böden heraus, daß das landwirtschaftlich wichtige, stickstoffsammelnde Bakterium Azotobakter in den nichtgekalkten Parzellen fehlte, dagegen in den gekalkten häufig vorhanden war, und daß die kalkhaltigen Böden fast stets eine kräftige Azotobaktervegetation in der B e i j e r i n c k schen Mannitlösung veranlassen konnten, während es saure nie vermochten. Um nun darüber ins Klare zu kommen, ob die Entwicklung des Azotobakter wirklich durch das Vorhandensein des Kalkes im Erdboden bedingt wird, wurde in einer Reihe von Versuchen bei der Prüfung kalkarmer Böden, die keine Azotobakterentwicklung ergeben hatten, den Mannitlösungen etwas reiner kohlensaurer Kalk bzw. kohlensaure Magnesia zugesetzt. Um sicher zu sein, daß Azotobakter nicht fehlte, impfte man zu jedem Kölbchen eine kleine Menge von einer Azotobakterhaut. In sämtlichen Kalkkolben kam nun ein Azotobakterwachstum zum Vorschein, während die Kolben ohne Kalk bzw. Magnesiumzusatz kein Wachstum zeigten. Da somit bewiesen war, daß unter den gegebenen Verhältnissen die Azotobaktervegetation als eine Reaktion auf das Zugegensein basischer Kalk- oder Magnesia-

verbindungen aufzufassen war, war gleichzeitig das Grundprinzip einer neuen Methode, der Methode der biologischen Bestimmung der Basizität des Bodens geschaffen. Die Ursache des eigentümlichen Verhaltens des Azotobakter gegenüber dem Kalkgehalt des Bodens ist also auf die außergewöhnliche Empfindlichkeit dieser Bodenbakterie gegen Mangel an basischen Substanzen im Erdboden zurückzuführen. Diese Methode zur Bestimmung der Basizität des Bodens wurde jedoch im Laufe der Jahre durch genauere physikalisch-chemische Verfahren verdrängt und besitzt jetzt wohl kaum mehr als solche eine besondere Bedeutung. Dagegen kann sie, wie ich unter anderem in Stockholm 1929 berichtete, mit Erfolg zur Feststellung der Pufferung des Bodens mit herangezogen werden.

Die gut befriedigenden Erfolge damit, sowie die Befunde von Gerlach, Vogel und Stoklasa, daß für die Entwicklung des Azotobakters vor allem auch Phosphorsäure unbedingt notwendig sei, regten Christensen weiterhin an, auch den Einfluß verschiedener Phosphatformen auf das Azotobaktergedeihen zu untersuchen. Das hierauf festgestellte verschiedene Verhalten der Azotobaktervegetation gegenüber den verschiedenen Phosphaten schien nun die Hoffnung zu rechtfertigen, daß vielleicht in ähnlicher Weise, wie durch Prüfung des Verhaltens des Bodens gegenüber der kalkfreien Mannitlösung, dessen Basizität bestimmt werden kann, auch aus derem Verhalten gegenüber einer phosphorfreien Mannitlösung Einblicke in seinen Gehalt an leichtlöslicher Phosphorsäure erhalten werden können. Das Prinzip dieser Phosphorsäurebestimmung ist ganz dasselbe wie das der biologischen Basizitätsbestimmung. Während man bei der letzteren als Grundlage eine basenfreie Mannitlösung verwendet, wird bei der Phosphorsäurebestimmung eine phosphorsäurefreie Mannitlösung benutzt und der Grad der Azotobakterentwicklung unter diesen Versuchsbedingungen durch den Gehalt des angewandten Bodens an Phosphorsäure in einer der Azotobaktervegetation zugänglichen Form bestimmt. Die auf Grund des Phosphorsäuregehaltes der Impferde entwickelte Azotobaktervegetation muß somit ein Ausdruck, zwar nicht für die absolute Phosphorsäuremenge, doch aber für die Menge der dem Azotobakter zugänglichen Phosphorsäure sein. Nach mannigfaltigen Untersuchungen, bei denen eine Reihe verschieden gedüngter Böden von verschiedenartigen Fruchtbarkeitszuständen verwendet worden waren, enthielten auch die sehr „düngungskräftigen" Böden soviel Phosphorsäure, als für die Entwicklung einer Azotobaktervegetation in der phosphorsäurefreien Mannitlösung notwendig war. Man konnte fernerhin bezüglich des Gehaltes an leichtlöslicher Phosphorsäure ebenfalls Unterschiede nachweisen, wenn sie auch bei weitem nicht so hervortretend waren, wie von vornherein zu erwarten war. Überhaupt vermochten nur die sehr „düngungskräftigen" und daher besonders phosphorsäurereichen Böden unter den angegebenen Bedingungen eine Azotobakterentwicklung zu veranlassen, was auch bei einer Untersuchung von 92 im Jahre 1908 eingesandten Boden-

proben durch deren Verhalten der phosphorsäurefreien geimpften Mannitlösung gegenüber bestätigt wurde.

Um auch für kleinere Unterschiede in dem Phosphorsäuregehalt des Bodens Ausdrücke zu erhalten, wurden Bodenproben in eine Reihe von Kolben, die verschiedene Mengen Dikaliumphosphat enthielten, eingeführt und dabei beobachtet, bei welchem Phosphorsäuregehalt die Azotobakterentwicklung eingeleitet und bei welchem ihr Maximum erreicht wird. Wenngleich bei diesem Verfahren, das einigermaßen als eine biologische Phosphorsäuretitrierung angesehen werden kann, ein Ausdruck für den verschiedenen Gehalt des Bodens an leichtlöslicher Phosphorsäure ermöglicht wurde, verhielten sich dennoch die einzelnen Böden in bezug auf den für die Entwicklung einer kräftigen Azotobaktervegetation erforderlichen Phosphorsäurezuschuß sehr verschieden, so daß auch dieses Verfahren in der Regel nicht, zum wenigsten wegen der in der Mannitlösung häufig eintretenden störenden Gärung kaum eine genügende Aufklärung bezüglich der Phosphorsäurebedürftigkeit der einzelnen Böden geben konnte. Nach Christensen darf das Auftreten einer kräftigen Azotobaktervegetation in der ganz phosphorsäurefreien Mannitlösung wahrscheinlich unter allen Verhältnissen als ein sicherer Ausdruck dafür angesehen werden, daß der Boden nicht phosphorsäurebedürftig ist. Dagegen wird die umgekehrte Schlußfolgerung seiner Meinung nach nicht gezogen werden können. Da somit die Prüfung für die Bestimmung der Phosphorsäuredüngebedürftigkeit der Böden nach dem biologischen Verfahren zu streng befunden wurde, riet Christensen von der Azotobakterprobe wieder ab.

Als durch den unglücklichen Ausgang des Weltkrieges Deutschland zu einem phosphatarmen Lande geworden war und die Bestimmung des Phosphorsäurebedürfnisses der Böden auf einfache Weise wieder dringendes Gebot wurde, gab sich dies auch in der Ausarbeitung verschiedener diesbezüglicher Methoden kund. Überzeugt von der Wichtigkeit und Bedeutung, die einer einfachen, wenn auch nur qualitativen, dafür aber billigen und für Massenuntersuchungen geeigneten Methode zukommen mußte, ging der Vortragende am agrikulturchemischen Institute Weihenstephan trotz der wenig versprechenden Befunde Christensens mit seinen Mitarbeitern daran, die Azotobakterprobe auf Phosphorsäure zu verbessern und auszubauen, um sie in den Dienst der Bodenuntersuchung stellen zu können.

Bevor wir zu dem neuen Ausbau der Methode schritten, waren wir uns der Mängel der biologischen Methoden wohl bewußt. Wenn wir aber diese Methode trotz vieler Fehlschläge doch so weit verbessert haben, daß sie nun für die landwirtschaftliche Praxis mit Erfolg verwendet werden kann, so liegt das ebenfalls auch in verschiedenen Vorteilen begründet. Die Azotobakterprobe soll in erster Linie eine Schnellmethode sein,

die in einfacher und billiger Weise durchgeführt zu werden vermag und mit ihren wenn auch nur qualitativen Ergebnissen doch genügende Unterlagen für die Auswertung zwecks der vorzunehmenden Düngungsmaßnahmen bietet. Zeit und Raum gestatten es nicht, hier auf die aus unserem Institut in Weihenstephan hervorgegangenen Spezialarbeiten einzugehen, welche hierfür zuständig sind, weshalb anbei nur auf die einschlägige Literatur verwiesen sei.

In erster Linie gingen wir daran, das Verhalten von Azotobakterrohkulturen gegenüber den verschiedensten Konzentrationen der Salze der Phosphorsäure und der gebräuchlichsten Phosphatdüngemittel des Handels zu prüfen. Zur Untersuchung gelangten die verschiedenen Phosphate der Alkalien und Erdalkalien, ferner Aluminium-Ferri- und Ferrophosphate. Von den Düngemitteln wurden das Superphosphat, Rhenaniaphosphat, Thomasmehl, Dicalciumphosphat, das Reibephosphat und Dehaen-Kolloidphosphat, entsprechend ihrer Gesamtcitronensäure- und citratlöslichen (bei Superphosphat auch wasserlöslichen) Phosphorsäure untersucht. Aus solchen Versuchen konnte natürlich ersehen werden, ob sich das Azotobakterwachstum je nach der Art des Phosphates verschieden verhält und ob die Wachstumsintensität parallel der Phosphorsäurekonzentration geht. Tatsächlich zeigten sich, wie vorauszusehen war, enge Zusammenhänge zwischen der chemischen Löslichkeit der Phosphate und ihrer physiologischen Ausnützung durch Azotobakter. So riefen bereits Spuren von Phosphaten ein geringes Azotobakterwachstum hervor. Für eine kräftige Azotobakterentwicklung waren jedoch bedeutend größere Mengen Phosphorsäure nötig, die je nach der chemischen Zusammensetzung, der Reaktion, der Löslichkeit und der physiologischen Wirkung der Kationen des betreffenden Phosphates eine mehr oder weniger große Variationsbreite aufwiesen. Von den reinen Phosphaten hatten die Magnesiasalze am besten abgeschnitten, dann folgten die Kalk-, Kali- und Natronsalze. Es können z. B. die Magnesia-, die Kalk- und die Ferrisalze analog ihrer Leichtlöslichkeit von Azotobakter rasch und intensiv verwertet werden im Gegensatz zu den Ferrosalzen und den tertiären Phosphaten, die infolge ihrer schweren Löslichkeit nur eine geringe Nährquelle boten. In höheren Konzentrationen wirkten die leichtlöslichen primären Phosphate infolge Zunahme ihres Säuregrades ungünstig. Die sekundären Salze erwiesen sich wertvoller als die

tertiären, da letztere, in zu großen Mengen gegeben, die Lösung zu stark alkalisch machten. Ähnlich verhielten sich die verschiedenen Phosphorsäuredüngemittel. Die schwerlöslichen Dehaenphosphate wurden fast nicht, das leichtlösliche Superphosphat sowie das Rhenaniaphosphat dagegen schon in geringen Mengen sehr gut verwertet. Zu hohe Gaben von Monophosphat wirkten infolge zunehmender Versäuerung der Lösung auf Azotobakter schädlich im Gegensatz zum Tetraphosphat, das noch bei sehr hohen Konzentrationen ein Optimum in der Azotobakterentwicklung gewährleistete.

Diese Untersuchungen bezweckten weniger, Schlüsse bezüglich des Düngewertes der Phosphate zu ziehen, als vielmehr den Nachweis zu führen, daß Azotobakterrohkulturen sehr vom Phosphorsäuregehalt der Nährlösung abhängig sind, was sich dann im Wachstum an der Stärke der gebildeten Kahmhaut kundgeben mußte. Auf diese Weise konnte also aus der makroskopischen Ablesung ein Schluß auf die Intensität der Azotobakterentwicklung und infolgedessen auf die Menge der ihm zur Verfügung stehenden Phosphorsäure geschlossen werden. Diese Tatsache bildet aber die Voraussetzung für die Azotobaktermethode zur Feststellung der Phosphorsäuredüngebedürftigkeit der Böden.

Über die Azotobaktermethode sind im Laufe der letzten Jahre verschiedene Arbeiten erschienen, die teils von guten, teils von schlechten Ergebnissen berichten. Vor allem kranken die meisten Untersuchungen, die sich mit der Nachprüfung des Azotobakterverfahrens befaßt haben, daran, daß sie mit einem viel zu geringen Bodenmaterial durchgeführt wurden. Ein großer Mangel der Azotobaktermethode wird vor allem darin erblickt, daß die Bonitierung auf einer rein makroskopischen Ablesung des Grades und der Stärke der entwickelten Azotobakterkahmhaut beruht. Dieses qualitative Verfahren ist dazu noch subjektiv, zumal je nach der mikrobiellen Zusammensetzung der Azotobakterrohkultur typische und atypische Azotobakterhäute entstehen können, welche die Beurteilung erschweren, ganz abgesehen davon, daß zu einer richtigen Benotung viel Erfahrung und Übung gehören. Um nun auch einen zahlenmäßigen, mehr quantitativen Ausdruck für die Stärke des Azotobakterwachstums zu bekommen, wurde am hiesigen Institute eine Reihe makroskopischer Ablesungswerte mit den quantitativ ermittelten Stickstoffzahlen verglichen und dabei im großen und ganzen wohl befriedigende Über-

einstimmungen erhalten, so daß man annehmen kann, daß die Azotobaktermethode bei der Bestimmung der Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden ebenfalls brauchbare Werte liefert.

Daß der makroskopischen Beurteilung ebenfalls ein gewisser Wert beizumessen ist, geht auch daraus hervor, daß von zwei geübten Ablesern relativ fast durchwegs dieselben Benotungen erhalten werden können. Wenn der eine um einen halben Grad zu gut bzw. zu schlecht benotet, so dürfte das die praktische Auswertung der Ergebnisse kaum stark beeinträchtigen. Denn selbst wenn die Ablesungen verschiedener Beurteiler bei ein und demselben Boden sehr schwach bis schwach, bzw. schwach bis mäßig ergeben, so wird doch stets dadurch eine Phosphorsäuredüngebedürftigkeit des Bodens festgestellt. Entwicklungen von mäßig bis stark und stark sind meist dahin zu beurteilen, daß noch eine geringe Düngung zu empfehlen ist. Eine außerordentlich starke Azotobakterentwicklung (ausgedrückt durch rasche und üppige Kahmhautbildung) macht auf Grund unserer Erfahrungen eine Phosphatdüngung im folgenden Jahr überflüssig. Wir haben also auch hierin eine große Variationsbreite, so daß die Methode auf jeden Fall gestattet, die Böden auszuscheiden, die unbedingt phosphorsäuredüngebedürftig sind und die es nicht sind. Eine gewisse Fehlergrenze ist natürlich auch hier wie bei allen Bodenuntersuchungsmethoden vorhanden. Man darf somit recht wohl die rein qualitative Azotobakterprobe zur Orientierung und zur Ergänzung anderer Methoden als geeignet bezeichnen, an sie aber keineswegs quantitative Anforderungen stellen, um ihr dann, falls diese nicht streng erfüllt werden, den gebührenden Wert abzusprechen. Der Vorteil dieser Methoden liegt ja eben in der schnellen und verhältnismäßig billigen Durchführung, was vom wirtschaftlichen Standpunkte aus keineswegs zu unterschätzen ist. Dem Praktiker kommt es nicht selten darauf an, den Nährstoffzustand seines Bodens, insbesondere noch kurz vor der Saat, kennenzulernen. Hier hat zweifelsohne ein Schnellverfahren, besonders dann, wenn es noch durch einige quantitative Untersuchungen kontrolliert wird, sicherlich seine Vorteile. Da eben die Azotobakterprobe es erlaubt, bedeutend mehr Bodenproben zu untersuchen als irgendeine andere Methode, ist sie gerade deswegen eine wertvolle Ergänzung zu den übrigen Bodenuntersuchungsverfahren. Auch Görbing, v. Kreybig, Erdenbrecher sowie die ungarischen Versuchsstationen haben die Überzeugung ge-

wonnen, daß dieses Verfahren aus den oben genannten Gründen für die Landwirtschaft von großer Bedeutung ist.

Die Ausführung der Azotobakterprobe sei im Folgenden kurz beschrieben: Ungefähr 3—5 Gramm des zu untersuchenden Bodens werden in lufttrockenem und gesiebtem Zustand in ein 75 cm^3 fassendes Erlenmeyerkölbchen mittels eines Löffels gefüllt und mit einer Mannit-Laktatlösung beschickt, die alle für das Azotobakterwachstum notwendigen Stoffe in Überschuß enthält, nur die Phosphorsäure fehlt. Die Kulturen werden mit Azotobakterzellen geimpft, um sicher zu gehen, daß in jedem Boden dieses Bakterium bestimmt enthalten ist. Die Kölbchen werden mit einem Wattestopfen verschlossen und während der Dauer von etwa 6—8 Tagen in einem Brutschrank bei 25° aufgestellt. Nach diesem Zeitpunkt werden die Glaskölbchen herausgenommen und die Stärke der Azotobakterentwicklung festgestellt. Nach der Dicke dieser Azotobakterhaut schließt man nun auf den Gehalt des untersuchten Bodens an leichtaufnehmbarer Phosphorsäure. Ist die Haut sehr stark, so fanden die eingeimpften Azotobakterzellen viel Phosphorsäure und konnten sich solange stark vermehren bis sie durch Nährstoffmangel gezwungen waren, ihr Wachstum einzustellen (Minimumgesetz). Untersucht man nun die mittels der Azotobakterprobe geprüften Böden mit Hilfe der üblichen chemischen Methoden, so findet man, daß hier, wo die Haut nur schwach oder gar nicht gebildet wurde, auch wenig leichtlösliche Phosphorsäure vorhanden ist und umgekehrt zeigt uns auch die chemische Bodenanalyse, daß großer Vorrat an leichtaufnehmbarer Phosphorsäure auch starke Azotobakterentwicklung hervorruft.

Bezüglich der verschiedenen Abänderungen, welche die Azotobaktermethode im Laufe der Zeit erfahren hat, sei hier auf die erst kürzlich erschienene Arbeit von mir und meinem Mitarbeiter Poschenrieder[1]), „Die biologische Azotobaktermethode zur Bestimmung des Phosphorsäure-Düngebedürfnisses der Böden", verwiesen.

Wir haben 2000 von nach der Keimpflanzenmethode Neubauer untersuchten Böden auch mit der Azotobakterprobe geprüft[2]). Es ergaben von 1405 Böden mit 0—4 mg P_2O_5 = 84,3% eine gute und sehr gute Übereinstimmung mit der Azotobakterprobe. Von 454 Böden mit 4—8 mg P_2O_5

[1]) Superphosphat 1930, Nr. 3.

lieferten 47,2% und von 141 Böden mit über 8 mg P_2O_5 = 67,9% gleichsinnige Werte mit Neubauer. Die Übereinstimmung mit dessen Werten war bei 1016 Böden eine sehr gute, bei 477 Böden eine gute, bei 282 Böden eine noch gute und bei 225 Böden eine schlechte. Die Übereinstimmung bei der Azotobakterprobe mit Neubauer ist also bei Böden mit niederem Phosphorsäuregehalt besonders gut, läßt bei Böden mit mittleren Neubauerzahlen merklich nach und wird bei nach Neubauer reichen Böden wieder zufriedenstellend. Besonders bei kolloidreichen und schweren Böden bleiben nach unseren Beobachtungen die Azotobakterbefunde, wohl infolge starker Absorption, hinter denen der Keimpflanzenmethode oft sehr zurück.

In neuer Zeit wurde am Agrikulturchemischen Institut Weihenstephan auch der Schimmelpilz Aspergillus niger zur Bestimmung der Kali- und Phosphorsäuredüngebedürftigkeit im Boden herangezogen. Näheres enthält die vorläufig erschienene Arbeit: „Die Kultur des Schimmelpilzes Aspergillus niger zur biochemischen Bestimmung der Kali- und Phosphorsäurebedürftigkeit der Böden“, von H. Niklas, H. Poschenrieder und J. Trischler[3]).

Das Prinzip der Methode ist das gleiche wie bei der Azotobakterprobe. Die Aspergillusmethode hat aber gegenüber der Azotobaktermethode doch verschiedene Vorteile. Der Nachteil der Azotobaktermethode ist hauptsächlich darin zu suchen, daß es nicht möglich ist, genau zahlenmäßig die Stärke der Azotobakterentwicklung festzulegen. Während nämlich bei der Azotobakterprobe der betreffende Bakteriologe erst nach langer Übung und vielen Erfahrungen in der Lage ist, nur rein qualitative Angaben über die Stärke der Hautbildung

---

[2]) Siehe unsere einschlägige Arbeit hierüber in Superphosphat 1930, Nr. 6.

[3]) Die Bestimmung des Kalidüngebedürfnisses der Böden mittels Aspergillus niger. Von H. Niklas, H. Poschenrieder und J. Trischler, Ernährung d. Pflanze 1930, Heft 15.

Ferner: Eine neue mikrobiologische Methode zur Feststellung der Düngebedürftigkeit der Böden. Von H. Niklas, H. Poschenrieder und J. Trischler, Ztschr. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk., Teil A, 18. Bd., Heft 3/4, S. 129—157.

Ferner: Ernährungsphysiologische Studien an dem Schimmelpilz Aspergillus niger als Grundlage zur Feststellung des Kalibedürfnisses der Böden. Von J. Trischler, Ing.-Diss., Weihenstephan 1930.

zu geben und damit die Düngungsratschläge zu formulieren, fällt bei der Aspergillusmethode dieser Nachteil weg. Denn hier gibt uns die Wage unbeeinflußbare Zahlenwerte, die ähnlich den chemischen Untersuchungsbefunden nur umgerechnet werden müssen. Die Wachstumsbedingungen des Schimmelpilzes Aspergillus niger sind grundverschieden von denjenigen von Azotobakter chroococcum. Während Azotobakter neutrale bzw. alkalische Reaktion verlangt, gedeiht Aspergillus niger am sichersten in sauren Nährlösungen. Die Kultur des Aspergillus niger zur Bestimmung der Nährstoffbedürftigkeit der Böden erforderte vor allem eine in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht passend zusammengesetzte Nährflüssigkeit. Besonderer Wert war dabei auf die Gesamtkonzentration der Nährlösung zu legen, und zwar insoferne, als dieser Pilz dieselben Mengen der im Minimum befindlichen Nährstoffe je nach der Konzentration der Lösung verschieden ausnützt, so daß auch das Erntegewicht bei dem gleichen Kaligehalt des Nährmediums ganz verschieden ausfallen kann, je nach der Anwendung von 1-10-20-40% Zucker. Wir haben uns aus verschiedenen Gründen für die 10%ige Zuckerlösung entschieden. Das Verhältnis der anderen Nährstoffe zueinander wurde selbstverständlich auch dementsprechend umgestaltet. So kann man von ein und demselben Boden bei Anwendung von 20 oder 40% Zucker viel höhere Erntegewichte erzielen, wie bei 5 und 10%. Selbstverständlich müssen auch die übrigen Nährstoffe dementsprechend abgestuft werden. Zu hohe Konzentrationen haben den Nachteil, daß sie das Wachstum zulange hinauszögern, was für die praktische Untersuchung wohl von Belang sein dürfte. Zu niedrige Konzentrationen dagegen könnten auch bei hohem Kaligehalt der Böden zu geringe Erntegewichte ergeben, da sich das Wachstum des Pilzes nach dem im Minimum befindlichen Faktor richtet. Die Temperatur spielt ebenfalls eine Rolle. Wir haben 35° für gut befunden.

Vor allem war darauf achtzugeben, alle Faktoren bei allen Böden möglichst gleich zu gestalten und konstant zu halten, bis auf den einen zu prüfenden Nährstoff. Durch Zufügung einer geeigneten Nährlösung sollten dem Aspergillus möglichst günstige und einheitliche Bedingungen geboten werden. Die Nährlösung sollte auch möglichst die nötigen Reizstoffe enthalten, damit durch Bodenzusatz infolge Hinzutretens anderer Nährstoffe auf Wachstum und Ernte kein wesentlicher Ein-

fluß mehr ausgeübt zu werden vermochte. Denn andernfalls wäre es möglich, daß verschiedene Böden vom gleichen Kali- oder Phosphorsäuregehalt ganz verschiedene Erntegewichte ergeben könnten. Da weiterhin für das Wachstum von Aspergillus Reaktion und Pufferung der Nährlösung eine besondere Bedeutung besitzen, entschlossen wir uns bald nach den ersten Vorversuchen für den Zusatz von 1%iger Zitronensäure. Ein saures Nährmedium erschien uns notwendig, um durch Ausschalten anderer Bodenmikroben auch während der ganzen Versuchsdauer möglichst eine Reinkultur von Aspergillus zu haben, zumal das Sterilisieren der Böden wegen der dabei vor sich gehenden grundlegenden Veränderungen in der Struktur usw. vermieden werden mußte. Außerdem lag der Zusatz von Citronensäure noch insofern nahe, als ja Aspergillus niger, der unter gewissen Bedingungen selbst Citronensäure bildet, dieselbe ohne Schädigung auch in größerer Konzentration verträgt. Die Anwendung der 1%igen Citronensäure, die sich als Ausschüttelungsmittel bei der Prüfung der Düngebedürftigkeit der Böden nach den Methoden von Lemmermann-Fresenius und König-Hasenbäumer schon gut bewährt hat, erlaubte es außerdem, die Aspergillusmethode genannten Verfahren in gewisser Hinsicht anzupassen. Durch den Zusatz der übrigen Nährstoffe zu der 1%igen Citronensäure unterscheidet sich die Aspergillusmethode doch wesentlich von diesen Verfahren, da bei ihr auf den einen Nährstoff in Anwesenheit eines Überschusses der übrigen Nährstoffe geprüft wird, während dort das natürliche gegenseitige Verhältnis bestehen bleibt. Unsere Vorversuche zeigten wohl auch ohne Citronensäurezusatz bei Böden von verschiedenem Kaligehalt Unterschiede im Mycelgewicht an, jedoch traten meist schon bei geringem Kalkgehalt derselben gleich am Anfang der Entwicklung Störungen ein, so daß unsererseits erst durch Citronensäurezusatz sowie durch Neutralisation des Kalkgehaltes derselben Böden dem Bestreben, während der ganzen Versuchsdauer möglichst einheitliche Reaktionsbedingungen zu haben, für eine einfache und billige Methode zweckentsprechend Rechnung getragen wurde.

Was die Zeitdauer des Versuches anbetrifft, so ist das Wachstum des Pilzes nach Ablauf von 4 bzw. 6 Tagen noch lange nicht völlig abgeschlossen. Die jedoch im ersten Augenblick merkwürdig anmutende Abnahme des Erntegewichts nach dem 7. und 8. Tage bei der Verwendung sehr kalireicher Böden

hängt nach unseren Beobachtungen mit dem Aufkommen von anderen Kleinlebewesen, hauptsächlich Bakterien, in den nicht völlig sterilen Lösungen zusammen, ein Umstand, wodurch die Mycele allmählich zerstört werden. In dem Maße nämlich, wie das Wachstum sich verlangsamt, kommt die Pufferwirkung des Bodens mehr und mehr zur Geltung, so daß die p_H-Zahl allmählich wieder ansteigt und andere Mikroorganismen zur Herrschaft gelangen. Somit geht Mycelzerfall und Reaktionsveränderung Hand in Hand. Nach 17 Tagen fanden wir oft gar keine Übereinstimmung mehr mit den Neubauer-werten, da die Mycele reicher Böden infolge von Proteolyse nicht restlos geerntet werden konnten.

In der vorläufigen Mitteilung haben wir bereits erwähnt, daß Aspergillus statt mit den Böden selbst auch mit deren Citronensäureausschüttelung angesetzt werden kann, falls man die Nährstoffe nachträglich hinzugibt. Dabei würde die Aspergillusmethode nur ein Ersatz für die quantitative chemische Bestimmung der in der Citronensäureausschüttelung vorhandenen Kalimengen sein. Ganz abgesehen davon, daß sie auf diese Weise bedeutend mehr Arbeit erforderte als beim Ansetzen mit Boden direkt und daß fernerhin die Ergebnisse auch nicht so genau wären wie bei der Ausführung der chemischen Bestimmung, zeigte es sich auch, daß wir bei Anwendung von Boden direkt mit Neubauer besser übereinstimmende und fast durchwegs höhere Werte als bei den Ausschüttelungen erhielten. Dadurch, daß wir den Aspergillus während der ganzen Versuchsdauer in den mit Boden versetzten Lösungen wachsen lassen, wird von dem Aspergillus aus dem Boden mehr Kali geholt als durch die Ausschüttelung mit 1%iger Citronensäure. Bei dieser Arbeitsweise kommt auch ein weiterer beachtenswerter Faktor zur Geltung. Nach neueren Betrachtungen über die chemischen Methoden zur Bestimmung der Düngebedürftigkeit der Böden gilt nämlich ein Einzelwert irgendeines Auszuges (außer den mit starken Säuren) nur als bedingter, da dieser nur einen Punkt der Kurve der Lösungsfunktion liefert und bei verschiedenen Böden eine ganz verschiedene Bedeutung hat. Aus diesem Grunde bestimmt z. B. Lemmermann die relative Löslichkeit aus der Gesamt- und der in 1%iger Citronensäure löslichen Phosphorsäure; Wrangell schüttelt den Boden deshalb auch zweimal mit Wasser aus. Die Aspergillusmethode jedoch sagt ähnlich wie die Neubauermethode in einem Werte in bezug auf einen

gewissen Vorrat an leichtbeweglichem Kali doch noch mehr aus, als irgendein einzelner Wert eines Auszuges, da bei ihr immerhin eine, wenn auch sehr abgekürzte Vegetationsperiode vorhanden ist, bei der die Nährstoffe durch den langsamen Entzug ständig in Bewegung sind.

Bei der Ausarbeitung der Methode mußte ein ganz besonderes Augenmerk auf die rein biologische Seite gerichtet werden. Es wurden zuerst sehr eingehende ernährungsphysiologische Untersuchungen an Aspergillus niger in reinen Lösungen mit genau bekannten Nährstoffmengen durchgeführt. Über die diesbezüglichen Ergebnisse wird demnächst in einer Dissertationsarbeit berichtet werden. Hier soll jetzt nur kurz folgendes erwähnt werden. Während der ganzen Vorarbeit fiel uns schon auf, daß eine Reihe gleichzeitig angesetzter Böden unter sich immer verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit der Keimpflanzenmethode zeigte, daß diese Ergebnisse aber mit denen anderer Reihen, die ebenfalls gleichsinnige Werte mit Neubauer lieferten, untereinander nicht immer einen exakten Vergleichswert zuließen. Es verhielten sich also die Befunde der zu verschiedenen Zeiten angesetzten Böden mehr oder weniger abweichend, manchmal durchwegs besser, manchmal durchwegs schlechter, als man normalerweise hätte erwarten sollen. Ähnliches galt auch bei der Prüfung gleicher Böden mit verschiedenen Stämmen, so daß es uns vor allem wichtig schien, einen passenden Stamm zu verwenden. Wir arbeiten jetzt mit Erfolg mit einem Stamm, den uns in liebenswürdiger Weise Herr Prof. Boas zur Verfügung gestellt hat.

Der Stamm spielt als Impfkultur eine entscheidende Rolle. Seit Oktober 1929 wird der in Gebrauch stehende Stamm jeden Monat steril in Reinkultur auf Nähragar überimpft und in einer Petrischale aufbewahrt. Somit sind wir in der Lage, unseren Stamm von jedem Monat anzusetzen und später immer mit allen vorherigen zu vergleichen. Von der jeweils jüngsten Generation des Stammes wird die in der Praxis anzuwendende Impfkultur auf eigener Nährlösung, bei der reichliche Konidienbildung durch Kaliüberschuß und Phosphorsäuremangel gewährleistet wird, gezüchtet.

Auf Grund eines schon seit Monaten im Gange befindlichen Dauerversuches mit Lösungen von ganz bestimmtem Phosphorsäure- und Kaligehalt sowie mit je drei Böden von ebenfalls verschiedenem Gehalt an Kali und Phosphorsäure zur Kontrolle

der Konstanz unseres Stammes läßt sich jetzt schon sagen, daß Aspergillus bei der Prüfung auf Kali konstanter reagiert als bei der Prüfung auf Phosphorsäure, das heißt: Die Abweichungen der Ernteergebnisse bei einer gewissen Kali- und Phosphorsäuremenge, immer unter gleichen Bedingungen angesetzt, sind bei der Prüfung auf Kali viel geringer, als bei der Prüfung auf Phosphorsäure. In diesen zwar nur geringfügigen Abweichungen liegt wohl eine Hauptschwäche der Aspergillusmethode, zumal man mit Recht von jeder Bodenuntersuchungsmethode eine möglichst große Gleichmäßigkeit in den vom Boden erhaltenen Werten verlangen muß. Da aber die Mikroorganismen als Lebewesen sich nicht ohne weiteres in starre chemische Gesetze zwingen lassen, wie wir es eben wünschen, werden sie auch nie eine so weitgehende Konstanz der Werte aufweisen als die rein chemischen Methoden. Falls wir uns aber vor Augen halten, daß beim Auswerten der Ergebnisse aller bisherigen quantitativen Verfahren im allgemeinen recht großzügig verfahren werden muß, so dürften auch die oben erwähnten Schwankungen den Wert der Aspergillusmethode kaum herabsetzen.

Die Methode in der jetzigen Ausführung wurde bisher am hiesigen Institut mit über 200 Böden, die nach N e u b a u e r untersucht waren, sowie mit einer ganzen Reihe von Bodenproben, die dem hiesigen Versuchsfeld entnommen wurden, geprüft, wobei sehr zufriedenstellende Erfolge festgestellt wurden. In der Originalarbeit sind die Einzelwerte von 162 Böden genau mit allen Daten angegeben. Bevor die Methode in die Praxis eingeführt wird, soll sie noch von verschiedenen Instituten nachgeprüft werden. Es wird jetzt schon an verschiedenen Stellen damit gearbeitet. Die größte Schwierigkeit ist noch immer die richtige Auswertung der Ergebnisse, weil dabei alle Faktoren berücksichtigt werden müssen, die die Auswertung überhaupt aller Bodenuntersuchungsmethoden erschweren und kein starres Schema aufstellen lassen.

Im Vergleich zu allen Methoden, die jetzt praktisch durchgeführt werden, ist die Aspergillusmethode von allen bezüglich der Ausführung bei weitem die einfachste. Ihr Hauptvorteil ist eben, daß sie jede Art der so zeitraubenden und umständlichen chemischen Bestimmung des Kali durch die gewichtsmäßige Feststellung der Aspergilluserernte umgeht. Die Methode sagt also auf ganz einfache und billige Weise ungefähr das aus, was uns die N e u b a u e r methode sagt. Die Herstellung von

Lösungen nach Rezept, das Einwiegen von Boden, das Einfüllen der Nährlösung, Impfen mit der Aufschlämmung, Herausnehmen des Mycels mit der Pinzette bei der Ernte, das Abwaschen, Trocknen und Wiegen desselben kann von jeder Laborantenkraft nach kurzer Zeit bei entsprechender Aufsicht mit größter Zuverlässigkeit erledigt werden. Sie ist fernerhin sehr anpassungsfähig und kann in der Zukunft leicht allen weiteren Forschungsergebnissen der Agrikulturchemie durch sinngemäße Abänderung der Nährlösung oder sonstiger Faktoren Rechnung tragen und ihnen angepaßt werden.

Sie ist auch aus einem anderen immer mehr in neuester Zeit hervortretenden Gesichtspunkte von größter Wichtigkeit. So sind nach Rippel und Meyer sämtliche Bodenuntersuchungsmethoden, die das Ertragsgesetz nicht berücksichtigen, auf einem Irrwege. Zur Ausbildung von einem richtigen Verfahren kommt nach ihnen einmal die Verwertung des zeitlichen Verhaltens einer Ertragskurve, ferner die Zuhilfenahme von Mikroorganismen mit rascher Entwicklung in Betracht. Da der erste Weg viele praktische Schwierigkeiten bietet, so dürfte beim Vergleich des Ertragsgesetzes der Mikroorganismen mit dem der höheren Pflanzen ebenfalls auch der in dieser Richtung nach allen Gesichtspunkten am besten durchforschte Aspergillus niger ein sehr brauchbares Versuchsobjekt bilden. Bis sich die Aspergillusmethode allerdings in diesem Rahmen einbauen wird, ist noch sehr langwierige und wichtige Arbeit zu leisten.

Gegenwärtig wird versucht, auch den Gehalt des Bodens an Phosphorsäure ähnlich wie bei Kali mit Hilfe dieses Pilzes festzustellen. Diese Phosphorsäurebestimmungsmethode bietet allerdings größere Schwierigkeiten als die Kalimethode, da einesteils der rein biologische Faktor der Phosphorsäure seitens des Aspergillus noch nicht ganz geklärt und schwieriger ist, andernteils die Klärung der Phosphatfrage im Boden noch viel zu wünschen übrigläßt. Wenn man außerdem berücksichtigt, daß in neuerer Zeit mehrere einfache Schnellmethoden zur Feststellung der Phosphorsäuredüngebedürftigkeit der Böden ausgearbeitet wurden, wie die von Dirks-Scheffer, von Wrangell und Arrhenius, so scheint für uns auch wichtiger, zuerst die Methode für Kali noch nach weiteren Gesichtspunkten genau zu durchforschen und zu prüfen. Doch glauben wir auch in der Phosphorsäurefrage mittels Aspergillus günstige Erfolge zu erzielen.

Über die Bedeutung des Kalk- und Säurezustandes der Böden und seine Bestimmung durch die elektrometrische Titration[1]).

Von Prof. Dr. S. Goy.
Landwirtschaftliche Versuchsstation Königsberg i. Pr.

Zur Charakterisierung des Kalk- und Säurezustandes der Böden sind eine ganze Reihe von Kennzahlen bekannt, die einmal den Kalkgehalt der Böden, sodann die verschiedenen Säurestärken und Säurezustandszahlen und schließlich den Sättigungszustand der Böden betreffen. Eine Einzelzahl allein gibt keine genügend sichere Handhabe zur Beurteilung des Kalkbedürfnisses des betreffenden Bodens, weil diese verschiedenen Zahlen nicht in einem starren Verhältnis zueinander stehen, sondern sehr weitgehend gegeneinander schwanken. Wir haben in rund 60 000 Gegenüberstellungen diese gegenseitigen Beziehungen untersucht und so erhebliche Schwankungen gefunden, daß gesagt werden muß, daß eine Zahl allein zur ausreichenden Charakterisierung des Bodens nicht genügt. Eine Einteilung in Bodengruppen ist daher empfehlenswert, schon um dem Praktiker die schwer verständlichen Fachausdrücke zu ersparen. Es sind so sechs Gruppen geschaffen worden, zwei für guten Zustand, eine für die Übergangsböden und Gruppe IV—VI für saure Böden in verschiedenen Stadien. Durch Vergleiche mit den Erfahrungen des Praktikers mit diesen Böden ist erwiesen, daß der Säurezustand von außerordentlicher Bedeutung ist für die Höhe des Ernteertrages und das Versagen namentlich der empfindlicheren Pflanzen. Wir haben die auf Grund der chemischen Untersuchung erfolgte Gruppeneinteilung bei

[1]) Unsere dem Vortrag zugrunde liegenden 14 Originalarbeiten sind 1928—1931 in beiden Ausgaben der Ztschr. für Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk. erschienen bzw. sind in ihr im Druck, s. letzte Seite.

über 500 Böden mit den Angaben des praktischen Landwirtes über seine Erfahrungen mit den betreffenden Böden hinsichtlich des Ernteertrages verglichen. Es ergab sich dabei, daß diese Gruppierung sich ausgezeichnet dem immer stärker werdenden Versagen der Böden nach der sauren Seite anpaßt.

Von Böden aller Schweregrade versagten:

Von Gruppe I	= 0%
II	= 1%
III	= 11%
IV	= 68%
V + VI	= 78%

Wir sehen an diesen Zahlen, wie geringfügig die Zahl der besseren Böden ist, die beanstandet sind, wie gering auch die Zahl noch bei den Übergangsböden bleibt, und wie gewaltig die Zahl wächst, sobald die Böden auch nur schwach sauer sind. 68% sind dann wegen Versagens der besseren Pflanzen beanstandet und 78% in den stärker sauren Gruppen! In beiden Beobachtungsjahren ergab sich dabei ungefähr dasselbe Bild! Weitere langjährige Beobachtungen würden hier auch über die klimatischen Einflüsse auf das Versagen der Böden Auskunft geben.

Von Bedeutung ist auch das Beanstandungsbild bei den verschiedenen Schwereklassen. Bei den leichteren Böden scheidet es sich scharf und ausschließlich nach dem Säurezustand.

Von den leichteren Böden versagten:

In Gruppe I	= 0%
II	= 0%
III	= 4%
IV	= 75%
V + VI	= 100%!

Selbst von den Übergangsböden sind nur ganz vereinzelte beanstandet. Von den stärker sauren sind alle 100% als versagend beanstandet! Es braucht also jeder leichtere saure Boden Kalk, um auch die besseren Pflanzen zu tragen. Auffallend ist auch, daß von den leichteren Böden 44%, von den schwereren Böden nur 22% vom Landwirt beanstandet sind.

Gruppierung*) der Mineralböden nach dem Kalk- und Säurezustand[2]).
I bester — IV schlechtester

Gruppe I = reichlichere Kalkreserven	Kohlensaurer Kalk deutlich vorhanden Austauschbarer Kalk über 0,25 % Reaktion neutral bis alkalisch
Gruppe II = keine Reserven, aber reichlicherer Gehalt an austauschbarem Kalk	Kohlensaurer Kalk in Spuren Austauschbarer Kalk über 0,20 % Keine Austauschsäure Geringe Gesamtsäure, bis ca. 4,0 cm³
Gruppe III = Übergangsböden	a) Geringer Gehalt an austauschbarem Kalk bis ca. 0,2 % — Keine oder geringe leicht lösliche Säure bis 2,0 cm³ — Gesamtsäure bis ca. 6,0 cm³ b) sowie die Böden über 0,2 % Kalk nach Meyer bei höherem Säuregrad
Gruppe IV = schwach sauer	Leicht lösliche Säure unter 2,0 cm³ Gesamtsäure über 6,0 cm³
Gruppe V = sauer	Leicht lösliche Säure über 2,0 cm³ Gesamtsäure über 6,0 cm³
Gruppe VI = stark sauer	Leicht lösliche Säure so hoch, daß ca. 20 dz/ha kohlensaurer Kalk zu ihrer Beseitigung errechnet werden (ca. 13 cm³)

Gruppe I u. II zusammen	=	Gruppe A: kein unmittelbares Kalkbedürfnis
Gruppe III	=	Gruppe B: Übergangsböden
Gruppe IV, V u. VI	=	Gruppe C: schwächerer u. stärkerer für den Pflanzenwuchs bedenklicher Säuregrad

*) Bei Böden, die vom Schema abweichen, folgt die Gruppenzuweisung den Säurezahlen.

[2]) Vermerk während des Druckes: Inzwischen ist von mir eine neuartige Gruppierung unter Einbeziehung der Pufferung vorgeschlagen worden. Siehe Arbeit XIV „Über die Bedeutung der Pufferung für die praktische Beratung in Kalkfragen pp.“, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung, z. Zt. im Druck.

Auch bei den schwereren Böden hängt das Versagen der Pflanzen eng mit dem Säurezustand zusammen, wenn auch hier, vielleicht bedingt durch das physikalische Bedürfnis der schweren Böden, ein wenn auch minimaler — 2% — Anteil der Gruppe II und ein etwas größerer — 13% — der Übergangsböden beanstandet sind. Aber auch hier der schroffe Anstieg der Beanstandungen schon bei den schwach sauren Böden zu 65%, der sich bei den stärker sauren Böden noch um einiges erhöht. Bei den schwereren Böden sind jedoch bei den saureren Bodengruppen nicht alle Böden beanstandet, sondern nur etwa zwei Drittel.

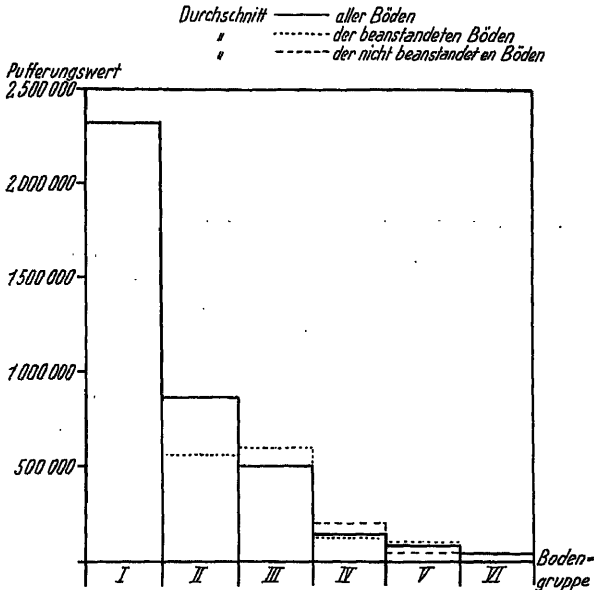
Von den schwereren Böden versagen aus:

Gruppe I	=	0%
II	=	2%
III	=	13%
IV	=	65%
V + VI	=	67%

Es ist das aber immerhin genug, um auch für das übrige Drittel eine Kalkung mit anzuraten, denn es ist natürlich bedenklich, wenn ein so großer Bruchteil der Böden schon der groben sinnlichen Wahrnehmung gegenüber versagt. Denn es ist ja besonders wichtig, daß die Böden vor groben Ernteausfällen bewahrt werden. Auch hier geht aber das Versagen der Böden bei den sauersten Böden bis zu 100% oder annähernd daran, wenn auch die Gruppe VI nicht nur so stark saure Böden umfaßt, daß eben in ihr 100% Beanstandungen vorkommen; sieht man sich aber die Einzelkennziffern an, so findet man, daß bei Böden über 15 cm^3 Austauschsäure oder bei einer p_H-Zahl in Wasser oder KCl von saurer als p_H 4 eine 100%ige Beanstandung auch bei schwereren Böden stattgefunden hat. Der Anstieg ist also zwar nicht so absolut schroff wie bei leichteren Böden, sondern ist etwas milder, zeigt aber mit aller Schärfe auch hier den Säurezustand als die Ursache des Versagens der Böden den Pflanzen gegenüber. Da auch bei gleichem p_H-Grad in einem besser puffernden, also schwereren und namentlich humoseren Boden mehr Basen enthalten sein müssen als in einem leichteren humusarmen, so scheint höherer Basengehalt die Säurewirkung etwas, wenn auch nicht ganz abzuschwächen, vielleicht, weil hier der Pflanze mehr Nährstoffe zur Verfügung stehen werden.

Über den Pufferungsabfall bei den verschiedenen Bodengruppen gibt folgendes Bild Auskunft:

Abb. 1.



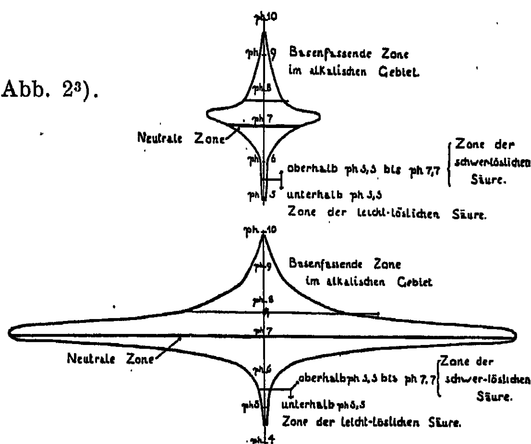
Der Abfall zeigt sich, in je schlechterer Bodengruppe ein Boden ist, um so deutlicher.

Von manchen Forschern wird nun dem Sättigungszustand der Böden an Basen, namentlich Kalk, stärkerer Einfluß auf das Kalkbedürfnis zugeschrieben als dem Säurezustand, namentlich bei den schwereren Böden. Es ist daher von höchster Wichtigkeit, die verschiedenen Kennziffern des Bodenzustandes nach einer möglich billigen, also einfachen Methode ohne großen Aufwand an Chemikalien und Arbeit zu ermitteln, da nur so die Bodenuntersuchung in der landwirtschaftlichen Praxis eingebürgert werden kann. Außerdem bestehen zweifellos enge Beziehungen zwischen Sättigungszustand bzw. Adsorptionsvermögen und Säurezustand, deren Aufhellung von besonderer Bedeutung ist. Auch innerhalb des Säurezustandes, der ja einmal den Säuregrad und sodann die zu neutralisierende Säuremenge umfaßt, bestehen gewisse Beziehungen, trotzdem Säuremenge und Säuregrad nicht vollständig parallel gehen. Die Brücke zwischen

Adsorptionsvermögen und Säurezustand und innerhalb des letzteren zwischen Säuregrad und Säuremenge aber ist die Pufferung und die aus ihr ableitbare Ionendichte. Als ein geeignetes Mittel, diese Beziehungen zu erfassen und auch quantitativ auszudrücken, erwies sich die elektrometrische Titration, welche in abgekürzten Titrationen schnell zum Ziele führt und Auskunft gibt über den Gehalt der Böden an Gesamtsäure, an leicht und schwer löslicher Säure, über Säuregrad und Mengen der Basen, welche zur Beseitigung der verschiedenen Säureformen nötig sind. Die elektrometrische Titration ist also geeignet, die bisherige Bestimmung der hydrolytischen Acidität und der Austauschacidität nach Daikuhara bei Mineralböden zu ersetzen. Gleichzeitig und nebenbei lassen sich bei demselben Gange auch die Säuregrade in Wasser und Chlorkali messen. Da uns die elektrometrische Titration auch gleichzeitig die Pufferung der Böden angibt und wir aus dieser, d. h. der Menge der Base bzw. Säure, welche nötig ist, um den p_H-Grad um eine bestimmte Größe zu verschieben, ist damit auch gleich der Zusammenhang zwischen Sättigungszustand, Adsorptionsvermögen und Säurezustand gegeben, weil eben im Gebiete des Sättigungszustandes, also einige p_H-Grade vom neutralen Gebiet ins saure bzw. alkalische Gebiet hinein mehr Base bzw. Säure nötig ist, um die Reaktion zu ändern, als den reinen H- bzw. OH-Ionenmengen entspricht. Mit anderen Worten, mit der Titration mißt man das Adsorptionsvermögen des Bodens, mit der p_H-Zahl den reinen Säurezustand. Je weiter vom neutralen Gebiet ab der Reaktionsgrad liegt, um so weniger Base bzw. Säure wird gebraucht, um die Reaktion pro Ioneneinheit zu verschieben, d. h. die Pufferung und das Sättigungsvermögen sind für jede Reaktionsbreite verschieden groß, sie sind quantitativ bestimmbar. Aus den so ermittelten Verhältniszahlen ergibt sich, daß das Sättigungsvermögen des Bodens zu vergleichen ist mit einem Hohlkörper von etwa birnenförmiger Gestalt, dessen unterer Teil mehr oder weniger hoch mit Basen angefüllt ist, wie folgendes Bild zeigt. Die Maße sind ungefähr maßstabgerecht! (Siehe Abb. 2, S. 41.)

Bei weiterem Ausbau der elektrometrischen Titration wird es also möglich sein, durch diese den ganzen basenfassenden Raum — Gesamtsättigung — zu bestimmen und den schon gesättigten Raum = Sättigungsgrad. Da die Basendichte oder Pufferung schließlich nach beiden Seiten hin gleich Null

Abb. 2[3]).



wird, ist das ein Zeichen, daß a u ß e r h a l b dieses Gebietes eine Adsorption nicht mehr stattfindet. Wird diese Grenze bestimmt, so hat man auch die Möglichkeit, die a d s o r b i e r t e n B a s e n m i t n u r s o v i e l Säure herauszulösen, daß k e i n Ü b e r s c h u ß von Säure zugesetzt wird. Aus den durch die elektrometrische Titration ermittelbaren Werten für Säurezustand, erforderliche Mengen Base zur Deckung der freien Adsorptionsflächen und den daraus ermittelten Zahlen für Pufferung und Größe der einzelnen Bodenzonen ergeben sich nun gesetzmäßige Beziehungen, aus welchen der Vortragende e i n n e u e s b o d e n k u n d l i c h e s G e s e t z „über die quantitativen Beziehungen zwischen Reaktionszustand, Adsorptionszustand und Pufferung“ aufgestellt hat.

Im einzelnen sei zu den betreffenden Punkten folgendes ausgeführt:

a) D i e v e r s c h i e d e n e n S ä u r e f o r m e n :

Bisher wurde bei den Böden neben der aktuellen, am Boden direkt wahrnehmbaren Säure die hydrolytische und die Austauschacidität unterschieden. Es zeigte sich nun, daß man, wenn man einem Boden die Laugenmenge zusetzt, welche der hydrolytischen Acidität desselben entspricht, man einen p_H-Punkt des Bodens erhält, welcher um p_H 7,7 herum liegt. Mit anderen Worten, d i e h y d r o l y t i s c h e A c i d i t ä t e n t s p r i c h t p r a k t i s c h d e r G e s a m t a c i d i t ä t e i n e s B o d e n s , die er im augenblicklichen Zustande entwickeln kann. Da die Titration aus praktischen Gründen im Intervall

[3]) Das obere Bild stellt einen schlecht puffernden, das untere Bild einen gut puffernden Boden dar.

von nur einer Minute fortgeführt wird — bezüglich der genaueren Ausführung sei auf die Originalarbeiten in der Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde verwiesen —, fällt die p_H-Zahl späterhin noch etwas, bleibt aber in der Nähe des Neutralpunktes stehen. Dabei war auffallend und zunächst unerklärlich, daß diese Messungen ohne Anwesenheit eines hydrolytisch spaltbaren Salzes dieselben Mengen ergeben, wie nach Behandlung des Bodens mit Natriumacetat, wenn dann das Filtrat titriert wurde. Daraus ergibt sich, daß die sogenannte hydrolytische Säure schon frei im Boden vorhanden ist und durch freie Lauge abgebunden werden kann und weiterhin, daß die Behandlung mit Acetat nur den Zweck hat, diese im Boden vorhandenen Säuren in eine Lösung zu projizieren, um sie so mit Hilfe eines Indikators titrierbar zu machen. Bei der elektrometrischen Titration braucht man aber kein Filtrat, sondern verwendet zweckmäßig eine Bodenaufschwemmung. Acetat ist also nur ein Hilfsmittel für die Erkennung und Bestimmung der Gesamtsäure. Nun ist weiterhin bekannt, daß, wenn ein Boden mit einer Neutralsalzlösung — Chlorkali — behandelt wird, die sogenannte Austauschsäure in Lösung geht. Es ist also möglich, im selben System Neutralsalzlösung und Boden einmal die Gesamtsäure zu bestimmen, wenn die Aufschwemmung titriert wird, und dann die Austauschsäure, wenn die Lösung allein titriert wird, daraus ergibt sich der Schluß, daß die Austauschsäure leicht in die Lösung übertritt, der Rest der Gesamt- oder hydrolytischen Säure aber nicht. Außerdem zeigte sich, daß die Austauschsäure in der hydrolytischen Säure enthalten war, es ist also zu unterscheiden einmal die Gesamtsäure, diese gliedert sich in die leicht in Neutralsalzlösung lösliche und in die schwer in Neutralsalzlösung lösliche Säure oder Restacidität. Damit wird auch klar, warum die leicht lösliche Austauschsäure die pflanzenschädliche oder -schädlichere ist. Sie allein kann unter den praktischen Verhältnissen des Bodens in der Bodenlösung vorkommen und damit mit den Pflanzenwurzeln, Bakterien usw. in dauernde Berührung treten, während die schwer lösliche Restacidität sich viel weniger unangenehm bemerkbar machen kann.

Macht man dem Praktiker das Verhalten beider Säureformen nach dieser Richtung hin klar, wird ihm das viel verständlicher sein, als wenn man mit den Begriffen Austausch-

und hydrolytische Acidität operiert, ich empfehle daher wenigstens dem Praktiker gegenüber, den Gebrauch der Ausdrücke leicht- und schwerlösliche oder -mobilisierbare Säure.

Nun hat sich aber gezeigt, daß, wenn man die nach Daikuhara bestimmten Laugenmengen dem betreffenden Mineralboden zusetzt, man ihn zu einem p_H-Punkt in Chlorkali bringt, der um 5,3 herum liegt. Man kann also mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit die Austauschsäure — wenigstens bei Mineralböden — auch elektrometrisch bestimmen, wenn man den Boden bis p_H 5,3 titriert. Man kann also in *einem* Gange 4 Elemente des Säurezustandes bestimmen, nämlich Säuregrad in Wasser und Salzlösung und hydrolytische und Austauschsäure. Aus theoretischen Gründen ist zu erwarten, daß echte Austauschsäure durch Aluminium- und Eisensalze nur unter p_H 5,5 auftreten kann, es tritt zwar auch darüber ein p_H-Abfall, also eine Verstärkung des Säuregrades eines Bodens ein, wenn zur Bodenwasseraufschlämmung ein Neutralsalz hinzutritt, es handelt sich aber hier offenbar um geringe Mengen reine H-Ionen, weil im Filtrat eine titrierbare Säuremenge nicht auftritt, sondern durch geringe Laugenmengen diese Säure beseitigt wird. Es hat sich nun gezeigt, daß Phenolphthalein nicht zur Titration der Austauschsäure geeignet ist, sondern Methylrot. Bei Anwendung des letzteren zeigte sich, daß von rund 700 Böden nur ein einziger über p_H 5,5 geringfügige Austauschsäure zeigte, diese sonst erst unter 5,5 begann, und zwar war

von 5,5—5,1	= 21%	der Böden austauschsauer
5,1—4,9	= 56%	„ „ „
4,9—4,7	= 87%	„ „ „
unter 4,7 alle	100%	„ „ „

Nun hat sich gezeigt, daß auch unter p_H 5,5 neben leicht löslicher auch noch schwer lösliche Säure vorkommt, und daß, wenn ein Boden mit Basen behandelt wird, die bei dem betreffenden Säuregrad vorhandene schwer lösliche Säure, die ja bei der Daikuharamethode nicht mit erfaßt wird, neben der zugehörigen leicht löslichen Säure abgesättigt werden muß, ehe der Boden einen höheren Säuregrad erreicht und damit die Absättigung beider Säureformen in diesem Gebiet erfolgen kann. Bei Mineralböden ist der Anteil der schwer löslichen Säure in diesem Gebiet verhältnismäßig gering, bei Moorböden sehr groß, je nach dem Humusgehalt werden sich die

Zwischenstufen ergeben. Hier wird der Pufferungswert nützlich sein können, Böden ohne Humus haben bis etwa 80 000 Ionendichte, Humus hat etwa 200 000. Bis etwa 80 000 wird man die Böden als Mineralböden ansehen können, für welche die Austauschsäure elektrometrisch bestimmt werden kann. Es liegt nunmehr auf der Hand, daß mit den nach der Daikuharamethode ermittelten Basenmengen eine Absättigung der Austauschsäure nicht möglich ist, und daß irgendein Faktor als Hilfsmittel zur Berechnung der zuzugebenden Basenmenge wegen der verschiedenen Verhältnisse unzulänglich ist. Es wird sich vielmehr empfehlen, statt der Daikuharatitration die elektrothermische Titration auszuführen; die bis pH 5,5 benötigten Basenmengen gibt die Basenmenge an, welche die Zone abdeckt, in welcher Austauschsäure überhaupt auftreten kann.

b) Pufferung und Ionendichte.

Sind im vorhergehenden die Beziehungen zwischen den einzelnen Säureformen — Gesamtsäure, leicht- und schwerlösliche Säure — aufgehellt, so seien im folgenden die Beziehungen zwischen Säurezustand und Adsorptionsfähigkeit bzw. Sättigungszustand eines Bodens besprochen. Von manchen Forschern wird ja dem Basensättigungszustande eines Bodens, namentlich bei den schweren Böden, besondere Bedeutung für die Frage, ob der Boden kalkbedürftig ist, zugesprochen. Die Vermutung lag nun nahe, daß der Sättigungszustand des Bodens in bestimmten Beziehungen zum Säurezustand steht, und daß sich diese Beziehungen näher erfassen lassen. Den Weg zur Aufhellung dieser Beziehungen zeigte die Pufferung, die zunächst zum Begriff der Säuredichte und weiterhin der Ionendichte führte. Berechnet man nämlich aus den pH-Zahlen die Menge der H-Ionen, welche der pH-Zahl entsprechend für den betreffenden Säuregrad vorhanden sein müssen, und aus ihnen die Menge NaOH, welche nötig ist, um diese H-Ionen zu neutralisieren, so kommt man bei beiden Säurearten, sowohl der leicht löslichen wie bei der schwer löslichen Säure, zu sehr eigentümlichen Verhältnissen, die aber zu einer Erklärung dafür führen, daß Säuregrad und Säuremenge eines Bodens nicht immer korrelat sind. Es wird nämlich bei beiden Säurearten eine sehr viel größere Menge Lauge tatsächlich zur Neutralisation verbraucht, als den

H-Ionen entspricht, bei der leicht löslichen Säure erklärt sich das daraus, daß sich in Lösung nicht nur freie H-Ionen befinden, sondern auch Aluminium- und Eisensalze, die ja einmal mehrwertig sind und weiterhin vor allem nur zu einem geringen Teile dissoziert sind, anders ist es bei der schwer löslichen Säure. Berechnet man hier das Verhältnis der Menge Lauge, welche tatsächlich auf Grund der Titration zur Neutralisation der schwerlöslichen Säure gebraucht wird, im Verhältnis zu der Laugemenge, welche zur Neutralisation der aus der p_H-Zahl berechenbaren zugehörigen H-Ionenmenge desselben Bodens gehört, so erhält man ein manchmal geradezu riesenhaftes Vielfaches von dem, was eigentlich verbraucht werden sollte. Der eine Boden braucht dabei viel mehr Lauge zur Neutralisation als der andere, auf eine Einheit H-Ion bezogen. Er hat also eine verschieden große Pufferung gegen den Einfluß der Lauge, d. h. gegen eine Änderung seiner sauren Reaktion nach der guten Seite hin. Es zeigte sich dabei, daß je weniger sauer derselbe Boden ist, er dann verhältnismäßig viel größere Laugenmengen zu seiner Neutralisation braucht als bei einem saureren p_H-Grad. Ist das Verhältnis — Zahl der H-Ionen zur Menge der zur Neutralisation nötigen NaOH in KCl — also der Pufferungswert — bei den Böden der Gruppe I über 2 Millionen, so sinkt er in den folgenden Gruppen ab, regelmäßig bis zu etwa 20 000 im Durchschnitt bei Gruppe VI. Diese Pufferung gegen Lauge erklärt sich demnach dadurch, daß neben den echten Säureteilchen auch noch neutrale freie Absorptionsflächen die Base aus der Natronlauge bzw. dem hydrolytisch spaltbaren Salz absorbieren, *und daß das in um so größerem Maße der Fall ist, je weniger Säure noch vorhanden ist.* Demnach befindet sich die Säure nach dem Neutralpunkt zu in immer größerer Verdünnung auf einer absorptionsfähigen Grundfläche neutraler Reaktion. Es ergibt sich also damit eine wechselnde Säuredichte im Boden; die bisher bekannte Pufferungskraft gegen Lauge ist also nicht nur ein Spezifikum des betreffenden Bodens, sondern außerdem und in der Hauptsache eine Funktion der Breite der Säurezone. (Siehe Abb. 1, S. 39.)

Wir berechnen jetzt die Pufferungsfähigkeit eines Bodens für die breiteste Zone, die zwischen p_H 6,8—7,2 liegt. Man

wird so unabhängig vom derzeitigen Sättigungszustand des Bodens, die Jensensche Pufferungsfläche bestimmt dagegen den ungedeckten Absorptionsraum, wenn auch nicht immer vollständig, diese hängt also vom augenblicklichen Bodenzustand ab. Folgende Übersicht zeigt die Pufferungsfähigkeit eines Bodens bei jedem möglichen Säuregrad:

Vollständig durchgeführte elektrometrische Titration eines Bodens.

Schwerer Lehm.

pH-Differenz				
2,2—2,4 = 2,0	cm³	$n/_{10}$-HCl	4,3	Säuredichte
2,4—2,6 = 1,0	„	„	3,4	„
2,6—2,8 = 1,0	„	„	5,5	„
2,8—3,0 = 0,6	„	„	5,6	„
3,0—3,2 = 0,3	„	„	4,1	„
3,2—3,4 = 0,5	„	„	10,7	„
3,4—3,6 = 0,4	„	„	13,6	„
3,6—3,8 = 0,4	„	„	21,7	„
3,8—3,9 = 0,2	„	„	30,3	„
3,9—4,0 = 0,3	„	$n/_{10}$-NaOH	57,7	„
4,0—4,2 = 0,3	„	„	40,6	„
4,2—4,4 = 0,8	„	„	172,0	„
4,4—4,6 = 0,9	„	„	306,0	„
4,6—4,8 = 0,8	„	„	436,0	„
4,8—5,0 = 0,8	„	„	680,0	„
5,0—5,2 = 0,5	„	„	679,0	„
5,2—5,4 = 0,5	„	„	1 070,0	„
5,4—5,6 = 0,5	„	„	1 700,0	„
5,6—5,8 = 0,6	„	„	3 280,0	„
5,8—6,0 = 0,5	„	„	4 180,0	„
6,0—6,2 = 0,4	„	„	5 410,0	„
6,2—6,4 = 0,5	„	„	10 700,0	„
6,4—6,6 = 0,6	„	„	20 400,0	„
6,6—6,8 = 0,7	„	„	38 000,0	„
6,8—7,0 = 0,9	„	„	76 600,0	„
7,0—7,2 = 1,0	„	„	85 600,0	Basendichte
7,2—7,4 = 1,5	„	„	80 600,0	„
7,4—7,6 = 1,3	„	„	44 200,0	„
7,6—7,8 = 1,2	„	„	25 800,0	„
7,8—8,0 = 1,6	„	„	21 600,0	„
8,0—8,2 = 2,1	„	„	17 900,0	„
8,2—8,4 = 1,8	„	„	9 690,0	„
8,4—8,6 = 2,0	„	„	6 700,0	„
8,6—8,8 = 2,6	„	„	5 580,0	„
8,8—9,0 = 4,0	„	„	5 420,0	„
9,0—9,2 = 4,0	„	„	3 420,0	„
9,2—9,4 = 4,0	„	„	2 140,0	„

Weiterhin durch Extrapolation bestimmt:

p_H-Differenz		
9,4— 9,6	= 4,0 cm³ $n/_{10}$-NaOH	1 360,0 Basendichte
9,6— 9,8	= 4,0 „ „	859,0 „
9,8—10,0	= 4,0 „ „	542,0 „
10,0—10,2	= 4,0 „ „	342,0 „
10,2—10,4	= 4,0 „ „	214,0 „
10,4—10,6	= 4,0 „ „	136,0 „
10,6—10,8	= 4,0 „ „	86,0 „
10,8—11,0	= 4,0 „ „	54,0 „
11,0—11,2	= 4,0 „ „	34,0 „
11,2—11,4	= 4,0 „ „	21,0 „

Die ersten Zahlen sind praktisch gleich; daß sie nicht bis Null gehen, liegt wohl an der unscharfen Methode, auch Umsetzungen der Salzsäure mit Eisenoxyd u. a. kommen in Betracht, die Ausweitung beginnt erst bei der 5. Zahl, weil von da an die Zahlen ständig steigen.

Schematisch zusammengezogen:

	Säuredichte	tiefster p_H-Punkt	
Basengedeckter Raum. Titrierbar durch HCl.	0	↓	
	10,7		
	30	Basenbindender Raum im sauren Teil	
	↓ 172,0		
	1 700,0		
	10 700,0		Gesamt-basen-bindender Raum
	76 600		
		Neutralpunkt	
	85,600		
Basenfreier Raum. Titrierbar durch NaOH, auch im alkalischen Gebiet.	17,900,0	Basenbindender Raum im alkalischen Teil	
	1,360,0		
	↑ 136,0		
	14,0	↑	
	0		
	Basendichte	höchster p_H-Punkt	

c) Adsorption und Bodenzonen.

Im vorigen haben wir gesehen, daß die Säuredichte bei stärkerer Versäuerung immer kleiner wird, sie wird bei einem völlig ungesättigten Boden schließlich praktisch gleich Null, wie sich das erweist, wenn man aus einem Boden in elektrometrischer Titration mit Salzsäure die vorhandenen Basen herauslöst. Die p_H-Zahl fällt dabei, wie die elektrometrische Titration zeigt, immer stärker im Verhältnis zur Säuredichte, letztere schließt sich in ihrer Größe zunächst

an die kleinste Säuredichte der ungesättigten Zone an und geht dann bis etwa Null herunter, d. h. die Basen haben zunächst den sauersten Teil des Bodens gedeckt, etwa wie die unterste Spitze eines Trichters ausgefüllt wird. Man kann also das ganze saure Absorptionsgebiet eines Bodens messen, indem man einmal den schon durch Basen gedeckten Teil mittels der elektrometrischen Salzsäuretitration bestimmt, bis die Säuredichte praktisch gleich Null ist, und sodann mittels Lauge den ungesättigten Teil bis zum Neutralpunkt bestimmt, was ebenfalls durch elektrometrische Titration möglich ist.

Dieselben Verhältnisse wie im sauren Adsorptionsgebiet herrschen nun auch im alkalischen. Auch dort ist zunächst die Menge Lauge, die nötig ist, um die p_H-Zahl vom Neutralpunkt weg ins alkalische Gebiet zu verschieben, verhältnismäßig sehr groß, und sie wird immer kleiner, je alkalischer der Boden wird, bis auch hier praktisch der Nullpunkt erreicht ist, d. h. der Punkt, wo nicht mehr Lauge vom Boden aufgenommen wird, als nur allein zur Verschiebung der Reaktion nötig ist. Man erhält so auch im alkalischen Gebiet einen basenadsorbierenden Raum, der sich sogar als viel größer erwies als derjenige des sauren Teiles, auch nach Ganssen wird ein Boden erst sauer, wenn er rund 80% der Basen, die zur vollen Sättigung nötig sind, verloren hat. Setzt man beide so ermittelten Räume zusammen, so hat man den gesamten adsorptionsfähigen Raum eines Bodens, den man also nunmehr durch einfache elektrometrische Titration vom Nullpunkt der Säuredichte im sauren Gebiet bis zum Nullpunkt der Basendichte im alkalischen Gebiet bestimmen kann. Die bisherige Methodik dabei ist noch ungenau, hoffentlich gelingt es, auch hier bald zu schärferen Resultaten zu kommen. Man kann dabei auch jedes einzelne Stück dieses Raumes und seine Beziehung zum Säuregrad oder der p_H-Zahl feststellen, alles ohne komplizierte mathematische Konstruktion allein aus der Ablesung der elektrometrischen Kurve, die immer ja für jeden Moment die p_H-Zahl und die dazugehörige Basenmenge angibt. Es ergibt sich so eine auch für die Praxis wichtige und ausnutzbare Vereinigung von Sättigungsgrad und Säuregrad. Bisher wurden die Böden von dem einen nach dem Sättigungsgrad und von dem

anderen nach dem Säuregrad bewertet. Beides konnte nicht vollkommen sein, denn er berücksichtigte immer nur Teilerscheinungen des Gesamtgebietes. Nunmehr lassen sich diese Teile vereinigen, dabei ergeben sich die *B o d e n z o n e n*, die aus A d s o r p t i o n s r a u m u n d R e a k t i o n s g r a d des Bodens resultieren.

Z o n e n t a f e l.

Größe der Gesamtabsorptionszone:	86	cm³ für 20 g Boden	= 644	dz p. ha $CaCO_3$
„ „ gedeckten „	8	„ „ „ „	= 60	„ „ „
„ „ basenfreien „	78	„ „ „ „	= 584	„ „ „
„ „ Gesamtsäurezone (p_H 3,9-7,7)	14	„ „ „ „	= 105	„ „ „
Zone der schwer löslichen Säure (p_H 5,0-7,7)	10	„ „ „ „	= 75	„ „ „
„ „ leicht löslichen Säure (p_H 3,9-5,0)	4	„ „ „ „	= 30	„ „ „
Pflanzenschädliche Zone (p_H 3,9-7,0) . . .	10	„ „ „ „	= 75	„ „ „
Pflanzenunschädl. Zone (über p_H 7,0) . .	68	„ „ „ „	= 510	„ „ „
Verhältnis der letzteren zueinander . . .	1:7			
Sättigungsgrad von 70 % (bei p_H 10,5) . .	60	„ „ „ „	= 450	„ „ „
„ von 40 % (bei p_H 9,3) . .	34	„ „ „ „	= 255	„ „ „
„ bis p_H 7,0 (21 %)	18	„ „ „ „	= 135	„ „ „
„ bis p_H 7,7 (26 %)	22	„ „ „ „	= 165	„ „ „
„ bis p_H 6,0 (7,5 %)	6,5	„ „ „ „	= 49	„ „ „
Größter Pufferungswert beim Neutralpunkt		„ „ „	= ca. 85 000	Ionendichte

Wie aus der Ableitung der Pufferung hervorgeht, bestimmt man mit der T i t r a t i o n eines Bodens eigentlich n i c h t d e s s e n S ä u r e m e n g e , s o n d e r n d e s s e n A d s o r p t i o n s v e r h ä l t n i s s e. Denn die Pufferung bedeutet ja weiter nichts, als die Menge Base, die ein Boden entweder aufnehmen oder verlieren muß, um von einem bestimmten Reaktionsgrad zu einem anderen zu gelangen, s o b i l d e t s i e d i e B r ü c k e z w i s c h e n S ä u r e z u s t a n d u n d S ä t t i g u n g s z u s t a n d.

Auf eine weitere Ausnutzungsmöglichkeit der elektrometrischen Titration sei hier noch hingewiesen. Durch die elektrometrische Titration kann das basenbindende Gebiet eines Bodens ermittelt und begrenzt werden, ohne daß mehr Säure zum Boden zugesetzt werden braucht, als gerade zur Ionendichte Null. Man braucht also keine ü b e r s c h ü s s i g e

Säure — was ja bei den jetzigen Methoden immer von den Gegnern der chemischen Analyse bemängelt wird — dem Boden zuzusetzen, um das leichter bewegliche Kali, vielleicht auch die leichter beweglichen Phosphate zu erfassen. Man würde damit auf dem von der Natur selbst gegebenen Bodenraume bleiben und so der leidigen Frage der Einwirkung freier Säure irgendeiner Art auf den Boden aus dem Wege gehen. In der durch die elektrometrische Titration bis zur Säuredichte Null erhaltenen Lösung befindet sich der leichtbewegliche Kalk, der zum Gehringschen Kalksättigungszustand Beziehungen haben dürfte, und das leicht bewegliche Kali. Da gerade die bisherigen Bestimmungsmethoden der Pflanzennährstoffe bezüglich des Kalis noch am wenigsten gesichert erscheinen, würde das hier bestimmbare Kali vielleicht weiterhelfen. So würde die elektrometrische Titration durch Untersuchung der mit ihrer Hilfe erhaltbaren Bodenauszüge, wobei längere Einwirkungszeit als nur 1 min wohl am Platze sein wird, auch zu einer einfachen Bestimmung der übrigen Pflanzennährstoffe außer Stickstoff führen können, was im Interesse der Vereinfachung und Vereinheitlichung der Bodenuntersuchungsmethoden nur zu begrüßen wäre.

Säurezustand, Absorption und Pufferung zeigen sich also innig miteinander verbunden und aus einer Wurzel erfaßbar. Die Ionendichte ist dabei das Bindeglied zwischen ihnen und gestattet ihre quantitative Feststellung. Der geschilderte unlösbare Konnex zwischen Säurezustand, Absorptionsvermögen und Pufferungskraft läßt gesetzmäßige Zusammenhänge auch in quantitativer Beziehung erkennen, ergibt

also ein neues bodenkundliches Gesetz,

das ich das *Gesetz der quantitativen Beziehungen zwischen Säurezustand, Adsorptionszustand und Pufferung oder kurz*

„Das Gesetz vom basenfassenden Raum des Bodens“

nennen und folgendermaßen formulieren möchte:

1. Säurezustand, Absorptionsvermögen und Pufferungskraft eines Bodens stehen in bestimmtem zwangsläufigen Zusammenhang zueinander, so daß Änderung der einen Komponente die Änderung der anderen Komponenten quantitativ beeinflußt.

2. Jeder Boden hat einen Basenfassungsraum von ihm eigentümlicher Größe und Form, der sich im allgemeinen aus einem basenfreien und einem basengedeckten Teil zusammensetzt.

3. Bestimmend für die quantitativen Beziehungen ist die Ionendichte, d. h. das Verhältnis der Basenmengen, welche zur Neutralisation eines bestimmten Säureteiles nötig ist, zu derjenigen Basenmenge, die dabei für die neutrale Absorption verbraucht wird. Das gleiche gilt sinngemäß für das alkalische Gebiet, wo Natronlauge in entsprechender Weise absorbiert wird.

4. Der Pufferungswert desselben Bodens ist verschieden bei verschiedener Reaktion, er läßt sich ausdrücken mit derselben Zahl, wie Säuredichte und Basendichte ausgedrückt werden.

5. Alle Absorptionszahlen, Pufferungszahlen und Säurezahlen lassen sich aus der vollständigen elektrometrischen Titrationskurve ablesen.

6. Je niedriger der Säuregrad, um so weniger Base wird zur Absorption, um so mehr zur Beseitigung der reinen Säure verbraucht. Für das alkalische Gebiet gilt das umgekehrt.

7. Bei gleichem Säuregrad, also gleicher p_H-Zahl, enthalten gut puffernde Böden mehr adsorbierte Basen als schlecht puffernde.

Meine — Mitarbeiter P. Müller u. O. Roos — Originalarbeiten für obigen Vortrag sind veröffentlicht in:

Arbeit I: „Über die Nachweisbarkeit des Kalkbedürfnisses der Böden." Ztschr. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk., Teil B, 7. Jahrg. Heft 9.

Arbeit II: „Über das Wesen der Bodenazidität von Mineralböden." Ebenda, Teil A, 18. Bd., Heft 1/2.

Arbeit III: „Über die Beziehungen zwischen dem Versagen von Pflanzen und dem Kalk- und Säurezustand der Böden." Ebenda, Teil B, 8. Jahrg. Heft 7.

Arbeit IV: „Über Pufferung, Säuredichte, Bodenzonen und einheitliche Benennung der Einzelwerte des Bodenzustandes." Ebenda, Teil A, 14. Bd., Heft 4/5.

Arbeit V: „Über die Spanne der p_H-Zahlen in Wasser und Chlorkalilösung." Ebenda, Teil A, 14. Bd., Heft 6.

Arbeit VI: „Vergleichende Untersuchungen über den Indikator bei der Bestimmung der Austauschsäure (leichtlöslichen Säure) nach Daikuhara." Ebenda, Teil A, 15. Bd., Heft 4/5.

Arbeit VII: „Über die Bedeutung der Ionendichte für die gesetzmäßigen und quantitativen Beziehungen zwischen Säuregrad, Adsorptionsvermögen und Pufferungskraft der Böden und über eine einfache Art, alle in Betracht kommenden Bestimmungen der letztgenannten Faktoren zu ermitteln." Ebenda, Teil A, 15. Bd., Heft 4/5.

Arbeit VIII: „Über die Beziehungen der verschiedenen Säureformen und der im Boden vorhandenen Basen zur elektrometrischen Titration." Ebenda, Teil A, 16. Bd., Heft 5/6.

Arbeit IX: „Über die Wirkung und Wirkungsgeschwindigkeit von kohlensaurem Kalk im Felde auf die Einzelkennziffern des Säurezustandes des Bodens." Ebenda, Teil A, 17. Bd., Heft 3/4.

Arbeit X: „Über das Verhältnis von leicht und schwer mobilisierbarer Säure in der Bodenzone der Austauschsäure und die Bedeutung des Pufferungswertes für diese." Ebenda, Teil A, 18. Bd., Heft 2, 1930.

Arbeit XI: „Über den Einfluß einer Stallmistdüngung auf den Bodenzustand." Ebenda, Teil B, 9. Jahrg., S. 481, 1930.

Arbeit XII: „Über die Beziehungen der verschiedenen Methoden für die Bestimmung des Kalkzustandes der Böden zur pH-Zahl und zum basenfassenden Raum." Ebenda, Teil A, S. 281, 1930.

Arbeit XIII: „Über die Bestimmung des Säurepunktes eines Bodens, bei welchem die leichtlösliche oder Austauschsäure beginnt." Ebenda, noch im Druck.

Arbeit XIV: „Über die Bedeutung der Pufferung für die praktische Beratung in Kalkfragen, über das Gesetz vom basenfassenden Adsorptionsraum der Böden, über Pufferungsgruppen und eine Neugruppierung der Böden unter Einbeziehung der Pufferung. Ebenda, noch im Druck.

Aufnahme und Verarbeitung der Phosphorsäure durch die Pflanze.

Von Prof. Dr. KLEBERGER.

Agrikulturchemisches Institut der Universität Gießen.

Die Untersuchungen über die Löslichkeit verschiedener Phosphate in kaltem und warmem Wasser führten zu dem Ergebnis, daß die Löslichkeit der Tricalciumphosphate in heißem Wasser am stärksten sei, daß auch die Dicalcium-

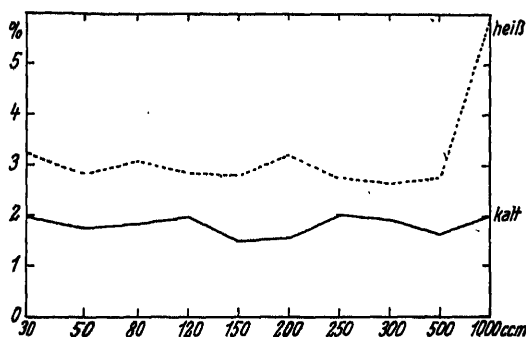


Abb. 1. Tricalciumphosphat-Citratmethode.

phosphate in heißem Wasser besser gelöst werden als in kaltem, daß dagegen die Monocalciumphosphate durch heißes Wasser keineswegs besser gelöst würden als durch kaltes. Es

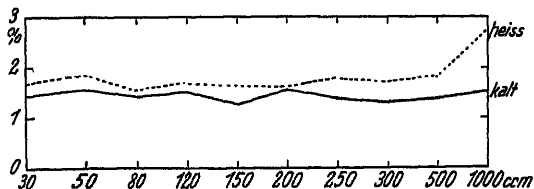


Abb. 2. Dicalciumphosphat-Citratmethode.

zeigte sich ferner, daß bei den Untersuchungen bei der Molybdänmethode stets etwas höhere Werte gefunden wurden

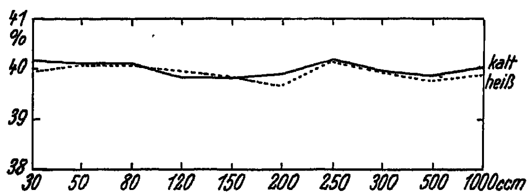


Abb. 3. Monocalciumphosphat-Citratmethode.

als bei der Citratmethode. Es ist also durchaus als möglich zu betrachten, daß mit fortschreitender Erwärmung der Böden auch schwerer lösliche Phosphate allmählich noch aufgeschlossen werden.

Da die biologischen Analysen (H. Neubauer) sich auf den Verlauf der Phosphorsäureaufnahme bei Roggen stützen, so erschien es angebracht, die Frage zu prüfen, ob der Verlauf der Nährstoffaufnahme hinsichtlich Kali und Phosphorsäure bei unseren Getreidearten von natürlichen oder züchterischen Arteigenschaften abhängig sei. Die Untersuchungen, die nach dieser Richtung hin Th. Schrader[1]) anstellte, zeigten, daß nicht allein die einzelnen Getreidearten, sondern auch die verschiedensten Sorten bereits im frühesten Jugendstadium charakteristische Unterschiede im Nährstoffgehalt und in der Nährstoffaufnahme erkennen lassen, die nur in einer den einzelnen Sorten eigentümlichen, inneren biologischen Basis ihre Begründung finden können. Die Unterschiede traten sowohl bei der vegetativen Entwicklung als auch bei der analytischen Untersuchung deutlich zutage. Sorten mit schnellem Entwicklungsrhythmus hatten dabei in kürzerer Zeit die ihnen zur Verfügung stehenden Nährstoffe aufgenommen, als Sorten mit langsamer Entwicklung. Die Dauer der vegetativen Entwicklung entschied also nicht über die Menge der aufgenommenen Nährstoffe.

Da die Entwicklung bei Pflanzenformen mit schnellerem Entwicklungsrhythmus auch frühzeitiger zum Abschluß kommt als bei Pflanzen mit langsamerer Entwicklung, so kann trotzdem sowohl die Menge der aufgenommenen Nährstoffe wie

[1]) Th. Schrader, Untersuchungen über Kali- und Phosphorsäureaufnahme unserer Getreidearten im Jugendstadium. Fortschr. d. Landwirtsch. 4, 230 [1929].

auch deren Auswertung die gleiche sein. Für die sichere Bewertung der Ergebnisse der Neubauermethode wäre es dringend erwünscht, daß über diese Frage noch eingehendere Untersuchungen durchgeführt würden.

Gestützt auf diese Ergebnisse fand F. Roßbach[2]), daß die Untersuchung von Böden mit Hilfe der Keimpflanzenmethode oft, besonders aber bei verhältnismäßig reichen und armen, schweren Böden zu Trugschlüssen führen kann, wenn nur auf die heute als gültig angesehenen Grenzzahlen Rücksicht genommen wird. Im Vergleich zur Keimpflanzenmethode lieferte die Citratmethode jedoch befriedigende Ergebnisse. Besonders trat bei der Citratmethode die Düngebedürftigkeit an Phosphorsäure dann deutlich in die Erscheinung, wenn die relative Löslichkeit der Phosphorsäure Berücksichtigung fand. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß die Fehlresultate der Neubauerschen Keimpflanzenmethode zum Teil auf die Einwirkung anderer Nährstoffe, namentlich die des Stickstoffs zurückzuführen seien, untersuchte R. Rudel[3]) den Einfluß des Stickstoffs auf die Phosphorsäureaufnahme der Keimpflanzen. Er fand, daß größere Stickstoffmengen unter Umständen eine geringere Ausnutzung der schwerer löslichen Phosphorsäure bedingen können. Da auch vielfach vorgeschlagen wurde, die Keimpflanzenmethoden zur Bewertung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel heranzuziehen, wurden weitere Versuche mit gedüngtem Sand durchgeführt, welche die Ausnutzung der verschiedenen Phosphate zum Gegenstand hatten. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, daß die wasserlösliche Phosphorsäure des Superphosphates und die „citratlösliche“ Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates etwa gleich gut von den Keimpflanzen verwertet wurden. In

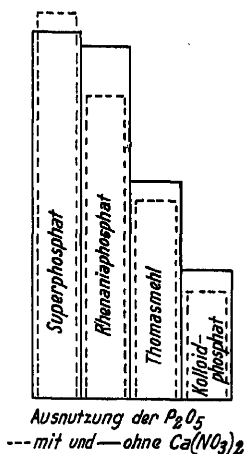


Abb. 4.

[2]) F. Roßbach, Zur Kenntnis der Düngebedürftigkeit der Kulturböden an Phosphorsäure, Kali und Stickstoff. Fortschr. d. Landwirtsch. 2, 450 [1927].

[3]) R. Rudel, Kritische Untersuchungen über die Neubauersche Methode zur Bestimmung des Düngebedürfnisses des Bodens. Fortschr. d. Landwirtsch. 2, 725 [1927].

größerem Abstande folgte dann die citronensäurelösliche Phosphorsäure des Thomasmehles, und die letzte Stelle nahm die Gesamtphosphorsäure des Kolloidphosphates ein. Beim Vergleich dieser Resultate mit den Ergebnissen von Felddüngungsversuchen war festzustellen, daß die Neubauersche Keimpflanzenmethode in erster Linie nur ein Urteil über die Wirkungsweise eines Düngemittels erlaubt, nicht so sehr aber über deren Umfang. Mit anderen Worten, es läßt sich wohl mit Hilfe der Neubauermethode ein gewisser Einblick in den Verlauf der Aufnahme der Phosphate durch die Pflanze gewinnen; aber ein Rückschluß auf die Wirkung dieser Phosphate in der Pflanze und ein Schluß auf die Ausnutzung dieser Phosphate durch die Pflanze ist nicht möglich. Daher ist auch die Beurteilung einer Düngerwirkung an Hand dieser Untersuchungen, soweit sie bis jetzt vorliegen, nicht gegeben.

Die Arbeiten von R. Rudel gaben dazu Anlaß, die Frage des Einflusses einer Beidüngung auf die Phosphorsäureaufnahme weiter zu verfolgen. An Hand von Neubauer-Untersuchungen stellte H. Herbener[4]) fest, daß eine Kalizufuhr auf die Aufnahme der Phosphorsäure aus Superphosphat, Rhenaniaphosphat und Thomasmehl keinen vermehrenden

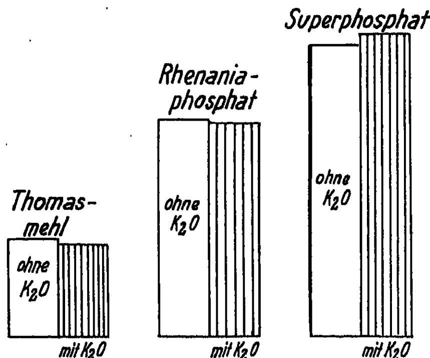


Abb. 5. Einfluß des Kaliums auf die Phosphorsäureausnutzung.

oder vermindernden Einfluß ausgeübt hat. Zusatz von Stickstoffdüngemitteln, Kalksalpeter, Kalkstickstoff, Harnstoff und schwefelsaurem Ammoniak ließen verschiedene Wirkungen erkennen.

[4]) H. Herbener, Dissertation, Gießen 1930.

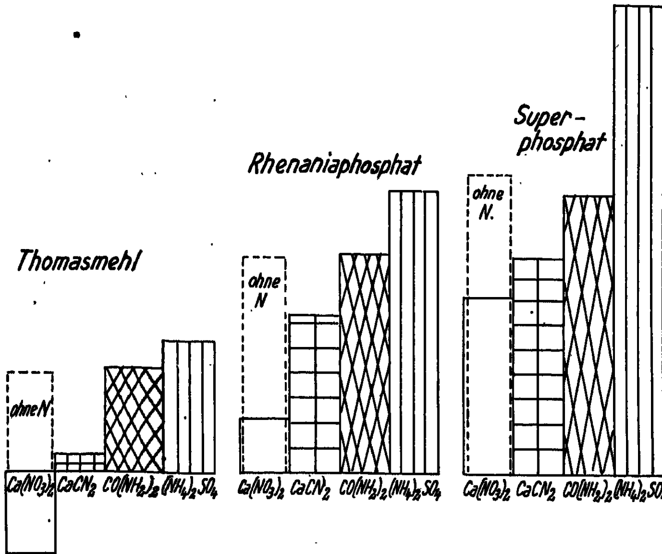


Abb. 6. Einfluß verschiedener Stickstofformen auf die Phosphorsäureaufnahme.

Durch Kalksalpeter und Kalkstickstoff erlitt die Phosphorsäureaufnahme aus den drei genannten Phosphaten eine starke Depression, die in der Kombination von Thomasmehl und Kalksalpeter in einer gänzlichen Vereitelung der Phosphorsäureaufnahme zum Ausdruck kam. Da in der Literatur zahlreiche Fälle bekannt sind, in denen eine Kalkbeigabe die Aufschließung der Thomasmehlphosphorsäure vermehrt hat, oder da in anderen Fällen die Aufschließung des Thomasmehles durch Kalkbeigaben wenig oder gar nicht berührt worden ist, so erscheint diese wiederholt festgestellte Wirkung des Kalksalpeters recht merkwürdig. Sie ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die zur Prüfung benutzten Keimpflanzen durch den in dem Calciumnitrat vorhandenen Kalk in ihrer Wurzelacidität und dadurch in ihrer Aufschlußkraft für das Thomasmehl wesentlich herabgesetzt wurde.

Nach den Versuchen von Gericke[5]) bewirkte $CaCO_3$-Zusatz bedeutende Steigerung der Phosphorsäureaufnahme aus

[5]) Gericke, Die Aufnahme und Ausnutzung von Phosphorsäure und Kali durch die Keimpflanzen. Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung V, B, S. 550 ff.

Diammoniumphosphat und Kaliumsulfat. Da allerdings sehr hohe Mengen besonders von Kaliumsulfat zur Verwendung kamen, dürfte die Steigerung auf eine für die Pflanzen günstige Verbesserung der Reaktion der Nährlösung durch die Kalkzugabe zurückzuführen sein. Daß der CaO-Gehalt eines Bodens zugesetzte Phosphatdüngung festzulegen vermag, zeigen Versuche von Kross, der bei Zusatz einer doppelten Phosphorsäuremenge keine Aufnahmesteigerung zur einfachen Gabe fand. Körschens[6]) fand nur geringe Wirkung zugesetzter Düngemittel auf die Phosphorsäureaufnahme aus Bodennährstoffen. Kalkstickstoff hat sie gar nicht beeinflußt, kohlens. Kalk hat die Löslichkeit der Bodenphosphorsäure gemindert. Frey[7]) hat keinen Einfluß von kohlens. Kalk auf gesteigerte Thomasmehlgaben weder nach der positiven noch negativen Seite beobachten können. Die Phosphorsäureaufnahme aus zugesetzten Düngemitteln ist durch Zusatz von Harnstoff bei Versuchen von Neubauer nicht beeinflußt worden[8]). Der Einfluß von Ammoniumsulfat, Harnstoff und Calciumnitrat auf die Phosphorsäureaufnahme wurde unter Verwendung von Boden und zugesetztem Tricalciumphosphat in Sandkulturen durch Kroß[9]) geprüft, wobei Ammoniumsulfat eine deutliche Erhöhung der Phosphorsäureaufnahme aus einigen Böden und den Sandkulturversuchen hervorrief. Calciumnitrat hat in allen Fällen deprimierend auf die Löslichkeit der Phosphorsäure gewirkt. Harnstoff verhielt sich wechselnd, bei einem Boden hatte er eine Steigerung der Phosphorsäureaufnahme zur Folge, bei anderen zeigte er sich indifferent und setzte die Phosphorsäureaufnahme aus $Ca_3(PO_4)_2$ herab.

Nach diesen ähnlichen Ergebnissen bei Kroß dürfte also die Wirkung des Kalksalpeters auf die Aufschließung des Thomasmehls bzw. des Tricalciumphosphates als unter Umständen störend angesehen werden, eine Erscheinung, die noch

---

[6]) Körschens, Der Einfluß verschiedener Stickstoffdüngemittel und des kohlensauren Kalkes auf die Ausnutzung der Bodenphosphorsäure und des Bodenkalis, untersucht nach der Keimpflanzenmethode von Neubauer, Dissertation, Halle 1927.

[7]) Frey, Kritische Untersuchungen über die Phosphorsäureaufnahme durch Keimpflanzen (Neubauer-Methode). Dissertation, Rostock 1929.

[8]) Neubauer, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 1923.

[9]) Kroß, Weitere Untersuchungen über die Neubauersche Keimpflanzenmethode. Landwirtschaftl. Jahrbch. Bd. 67, 639 [1928].

weiterhin eingehender Prüfung, besonders auch im Feldversuch bedarf, und die, wenn sie sich bestätigen sollte, weitgehende Berücksichtigung in der Düngertechnik verdient. Harnstoff zeigte eine indifferente Stellung und ließ keinerlei Wirkung nach der positiven oder negativen Seite erkennen. Schwefels. Ammoniak dagegen hat in allen Fällen die Aufnahme der Phosphorsäure stark erhöht. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß anscheinend der Stickstoff an sich besonderen Einfluß auf die Phosphorsäureaufnahme nicht ausgeübt hat. Die Ergebnisse beim Superphosphat und Rhenaniaphosphat mögen vielmehr nach Lage der Dinge in chemischen Umsetzungen, hervorgerufen durch die Reaktion der N-Düngerformen und ihre Bindungen, zu erklären sein. Die kalkhaltigen N-Dünger Kalksalpeter und Kalkstickstoff haben wahrscheinlich die Phosphorsäure in schwer lösliche oder z. T. unlösliche Tricalciumphosphate übergeführt. Harnstoff, der im allgemeinen zu den physiologisch neutral wirkenden Düngemitteln gerechnet wird, zeigte keine phosphorsäuresteigernde oder -vermindernde Wirkung. Schwefels. Ammoniak als physiologisch saures Düngemittel erhöhte die Aufnahme wesentlich.

Da die Wirkung des Thomasmehles auf sauren Böden einesteils mit Rücksicht auf die neutralisiernde Wirkung des Kalkes, andernteils mit Rücksicht auf die aufschließende Wirkung der sauren Bodenkomplexe als besonders günstig anzusehen ist, so schien es wichtig, einen Vergleich zwischen der Wirkung der citratlöslichen Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates und der citronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasmehles anzustellen. M. Clemm und E. Wörner prüften die Wirkung verschiedener Phosphate an Hand von Vegetationsversuchen. Den Untersuchungen von M. Clemm [10]) lag im besonderen die Frage zugrunde, inwieweit die Wirkung und Aufnahme der citratlöslichen Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates sich von der Wirksamkeit der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasmehl unterscheide. Als Versuchsböden fanden ein saurer phosphorsäurearmer Sand, ein neutraler Ton von mittlerem Nährstoffgehalt und ein kalkreicher, stark phosphorsäurehaltiger Lehm Verwendung. Die Ergebnisse zeigten, daß die ammoncitratlösliche Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates auf dem Ton- und Sandboden eine bedeutend bessere Ausnutzung erfahren hatte als die citronensäurelösliche Phosphorsäure des Thomasmehles. Besonders

[10]) M. Clemm, Dissertation, Gießen 1929.

auffällig mußte dieses Ergebnis für den Sandboden erscheinen, bei dem man infolge seiner deutlich nach der sauren Seite hin ausgeprägten Reaktion eine höhere Aufnahmefähigkeit der citronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasmehles hätte vermuten sollen: Die citratlösliche Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates hatte in beiden Fällen bereits im Jugendstadium ein frischeres Wachstum der Pflanzen bewirkt und auch später im Vergleich zur Phosphorsäure des Thomasmehles nicht nur den Gesamtertrag beträchtlich erhöht, sondern auch das Verhältnis Korn : Stroh bedeutend verbessert, so daß bei diesen Versuchen die citratlösliche Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates augenscheinlich eine Erhöhung der Erntequalität bewirkt hatte. Die Ausnutzung der citratlöslichen Phosphorsäure des Rhenaniaphosphates stellte sich im Vergleich zur citronensäurelöslichen Phosphorsäure des Thomasmehles bedeutend günstiger. Aus diesem Rahmen heraus fallen die Versuche mit dem kalkreichen Lehm, dessen Gehalt an wurzellöslicher Phosphorsäure ausgereicht hatte, um den maximalen Bedarf der Pflanzen an Phosphorsäure zu decken. Die Versuche mit diesem Lehmboden zeigten daher auch nur eine geringe oder überhaupt keine Ausnutzung der Düngerphosphorsäure.

Da bei den vorigen Arbeiten die Wirkung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel auf die Bodenreaktion und den Grad der Versauerung nicht berücksichtigt worden war, so hatten die Untersuchungen von E. Wörner[11]) die Aufgabe, insbesondere dieses Moment einer Prüfung zu unterziehen. Entgegen den früher in der Literatur und Praxis vielfach vertretenen Anschauungen zeigten sich bei diesen Versuchen auf saurem Sand- und saurem Tonboden, daß eine Vermehrung der Bodenversauerung durch das Superphosphat nicht zu beobachten war. H. Kappen[12]), der bei seinen Versuchen Ähnliches beobachtete, gibt hierzu folgende Erklärung:

„Von Haus aus reagiert das Superphosphat infolge seines Gehaltes an saurem Monocalciumphosphat und durch seinen, zumeist allerdings nur geringen Gehalt an freier Phosphorsäure — freie Schwefelsäure enthält das normal hergestellte Superphosphat nicht oder nur in kaum faßbaren Spuren — stark sauer. Diese saure Reaktion verschwindet indessen sofort, wenn es dem Boden einverleibt ist. Das Monocalciumphosphat und die freie Phosphorsäure

[11]) E. Wörner, Dissertation, Gießen 1930.

[12]) Vgl. Kappen, Die Bodenacidität, S. 297 ff.

stoßen nämlich in jedem Boden, gleichgültig ob er alkalisch, neutral oder sauer ist, auf eine große Menge von basischen Stoffen, die eine Überführung der genannten Verbindungen in nicht mehr sauer reagierende schwer lösliche Stoffe bewirken. In alkalischen Böden, die noch kohlensauren Kalk enthalten, ist es dieser Stoff, der schnell die Bildung von unlöslichem Di- und Tricalciumphosphat verursacht, die beide eine alkalische Reaktion infolge der Hydrolyse der kleinen von ihnen in Lösung gehenden Mengen besitzen. In sauren Böden, auch schon in neutralen, von Calciumcarbonat freien Böden werden es die stets reichlich vorhandenen Sesquioxyde des Eisens und der Tonerde sein, durch die das Monocalciumphosphat und die Phosphorsäure in schwer lösliche und nicht mehr sauer reagierende Eisen- und Tonerdephosphate verwandelt werden. Die saure Reaktion des Superphosphates muß also in jedem Falle, wo die genannten Stoffe in ausreichender Menge im Boden vorhanden sind, verschwinden, und das ist in den Böden, die für die Verwendung von Superphosphat vornehmlich in Frage kommen, nämlich in den besseren Mineralböden, aber auch in den humusarmen Sandböden sicherlich der Fall. Nur auf den humosen Böden, wo die unter dem Einfluß der Humusstoffe verstärkt auftretende Auswaschung von Kalk, Magnesia, von Eisenoxyd und von Tonerde schon große Fortschritte gemacht hat, und ebenso auf den Böden, die wie die Moorböden von Haus aus nur geringe Mengen an diesen Stoffen enthalten, kann der Fall eintreten. daß eine unvollkommene Bindung der sauren Bestandteile des Superphosphates erfolgt. Auf derartigen Böden ist aber auch von vornherein die Verwendung von Superphosphat wenig angezeigt."

Unsere Versuche bestätigen also im wesentlichen die Ausführungen Kappens, nicht nur in bezug auf den sauren Sand, sondern auch hinsichtlich des sauren schweren Bodens, eine Erscheinung, die, wenn sie bei ähnlichen Versuchen bestätigt werden soll, von der größten Bedeutung für die Düngertechnik ist.

Rhenaniaphosphat und ebenso Thomasmehl setzten auf Grund ihres Kalkgehaltes die Bodenacidität wesentlich herab- und begünstigten hierdurch die Entwicklung der Vegetation in beträchtlicher Weise. Dies trat besonders in der Gestaltung des Verhältnisses von Korn : Stroh bei der Ernte zutage, das bei Rhenaniaphosphat und Thomasmehl wesentlich günstiger war als bei Superphosphat. Was die absoluten Erträge anbetrifft, so blieb das Superphosphat Sieger, doch gestaltete sich auch das Wirkungsverhältnis für alle Phosphate recht günstig. Es verhielten sich Superphosphat : Rhenaniaphosphat : Thomasmehl wie 100 : 95 : 86.

Um auch den neueren Vorschlägen über die Prüfung der Nährstoffversorgung der Kulturpflanzen Rechnung zu tragen, wurde der Versuch gemacht, die Untersuchungen Lagatus [13]), die dieser am Weinstock durchgeführt hatte, auf andere Pflanzen zu übertragen. Lagatu hatte festgestellt, daß bei genügender Nährstoffversorgung der Aschengehalt bestimmter Blätter am Weinstock höher sei als bei Nährstoffmangel. Auch hinsichtlich verschiedener phosphorsäurehaltiger Düngemittel hatte Lagatu festgestellt, daß sie bei ihrer Verwendung beim Weinstock einen verschiedenen Phosphorsäuregehalt des Blattes bewirkten. Sandrock [14]) hatte daher die Aufgabe erhalten, durch Untersuchung eines bestimmten Blattes in der Nähe der Kartoffelblüte innerhalb verschiedener Vegetationsstadien nachzuprüfen, ob sich ähnliche Verhältnisse bei der Kartoffel wie beim Weinstock nachweisen ließen.

Die recht interessanten Untersuchungen, die sich nicht allein auf die Phosphorsäure, sondern auch auf andere Aschenbestandteile erstreckten, erbrachten die Bestätigung der Beobachtungen Lagatus nicht nur in der Weise, daß zwischen

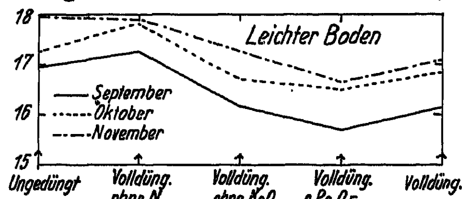


Abb. 7. Zuckergehalt in Prozent.

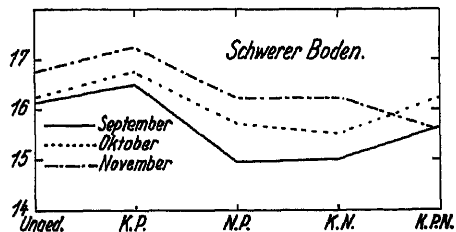


Abb. 8. Zuckergehalt in Prozent.

[13]) Lagatu und Maume, La diagnostic foliaire appliqué au controle de l'alimentation d'une vigne de veteau avec ou sans fumure. Comptes rendus de l'Academie d'agriculture de France 13. 6. 1928.

[14]) Sandrock, Dissertation, Gießen 1930.

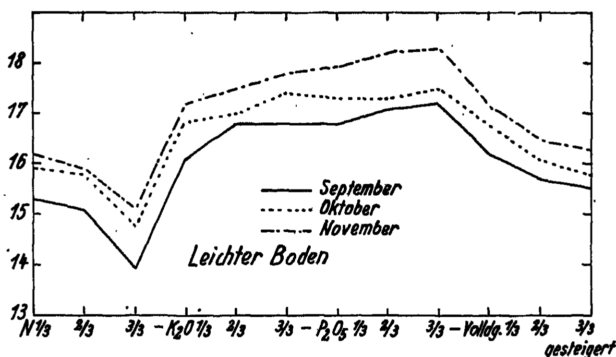


Abb. 9. Zuckergehalt in Prozent.

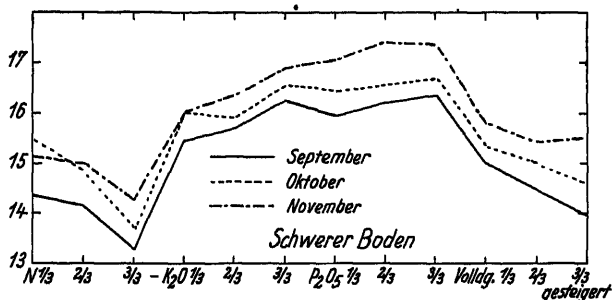


Abb. 10. Zuckergehalt in Prozent.

den Blättern der ungedüngten und der in Volldüngung stehenden Kartoffel ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich des Phosphorsäuregehaltes bestehe, sondern sie zeigten auch, daß bei dem Differenzversuch jeder Nährstoffmangel einen typischen Einfluß auf den Aschengehalt des Blattes auszuüben in der Lage sei.

Auch in bezug auf die verschiedenen Düngemittel, wie Superphosphat, Rhenaniaphosphat und Thomasmehl, zeigte sich ein gewisser Einfluß auf den Phosphorsäuregehalt des Blattes in der Weise, daß die wasserlösliche Phosphorsäure am schnellsten einen höheren Phosphorsäuregehalt zeigte, die citratlösliche etwas langsamer und die citronensäurelösliche am langsamsten war. Ebenso ließen diese Versuche einen sehr schönen Einblick in die durch Verarbeitung wieder aus dem Blatte verschwindenden Nährstoffe erkennen. Eine Beobachtung, die in ihrer Fortsetzung noch reiche Früchte verspricht. Wenn

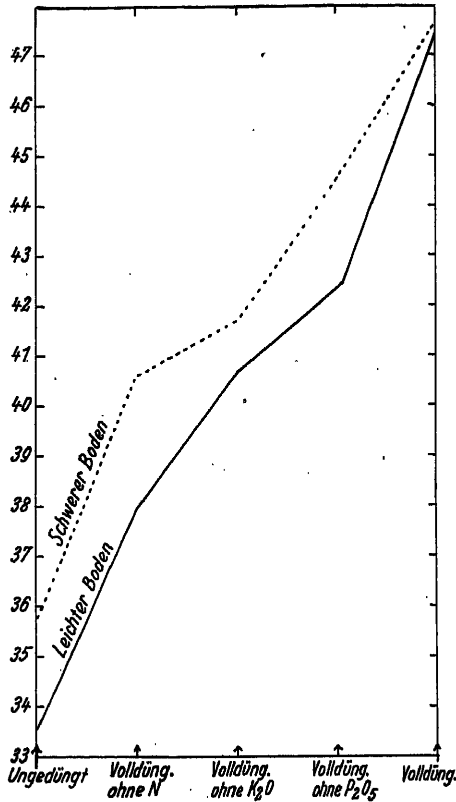


Abb. 11. Zuckerertrag, Doppelzentner pro Hektar.

auch aus diesen Untersuchungen augenblicklich noch kein hinreichender Schluß auf das Nährstoff- und Düngebedürfnis der Pflanze gezogen werden kann, so ist doch nicht zu verkennen, daß bei exakter Weiterführung dieser Untersuchungen wertvolle Anhaltspunkte über die Aufnahme und Verarbeitung verschiedener Nährstoffe und die Ausnutzung und Wirkung verschiedener Düngemittel gefunden werden können.

Nicht mit Unrecht ist in den letzten Jahren der deutschen Landwirtschaft oft der Vorwurf gemacht worden, daß sie zu sehr auf Massenerträge, zu wenig aber auf Qualitätserträge hinarbeite. Dies gilt nicht zuletzt von den Zuckerrübenernten, bei denen oft mehr als gut in einseitiger Weise die Düngung

die Massenernte begünstigte. Um den Einfluß der Phosphorsäure auf die Güte und Menge der Ernte von Zuckerrüben zu zeigen, führten W. Kleberger und Harsleben[15]) Felddüngungsversuche auf zwei Böden durch, einem leichten, schwach sandigen Löß von mittlerem Kalkgehalt und neutraler Reaktion und einem verlehmten schweren Löß von mittlerem Kalkgehalt und schwach alkalischer Reaktion. Der Differenzversuch ließ erkennen, daß beide Böden in befriedigender Weise neben Stickstoff und Kali auch auf Phosphorsäure reagierten. Diese Versuche zeigten übereinstimmend auf leichtem wie auch auf dem schweren Boden, daß bei Phosphorsäure- und Kalimangel der Zuckergehalt und der Zuckerertrag wesentlich zurückgeht. Ein Beweis dafür, daß auch auf dem schweren Boden die Phosphorsäuregabe unerläßlich ist.

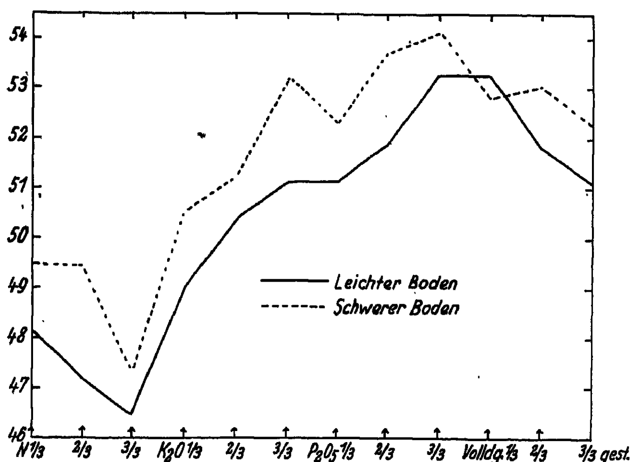


Abb. 12. Zuckerertrag, Doppelzentner pro Hektar.

Der höchste Zuckergehalt und -ertrag wurden auf dem leichten Boden bei der um $^2/_3$ und $^3/_3$ gesteigerten Phosphorsäuredüngung erzielt. Beim schweren Boden brachten die um $^2/_3$ gesteigerte Phosphorsäuredüngung und die um $^1/_3$ gesteigerte Volldüngung annähernd dieselben Zuckererträge. Um aber allen Wünschen, sowohl den nach einem gesteigerten Massenertrage wie den nach einem gesteigerten Zuckerertrage

[15]) Kleberger und Harsleben, Untersuchungen über die Wirkung der Düngung auf die Erntequalität. Zuckerrübenbau 1928, 12.

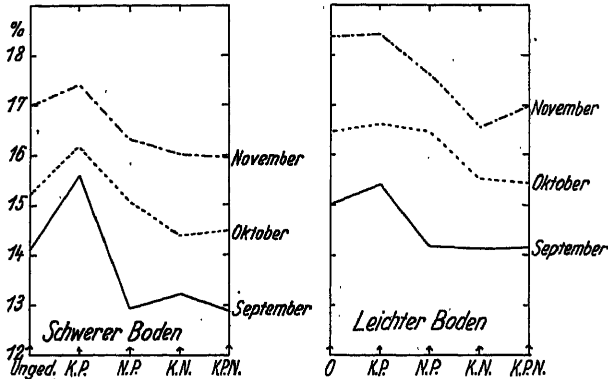


Abb. 13. Stärkegehalt in Prozent.

Rechnung zu tragen, konnte beim Sande die um $^1/_3$, beim schweren Boden die um $^2/_3$ gesteigerte Volldüngung empfohlen werden.

Der verhältnismäßig geringe Phosphorsäureentzug, den die Kartoffel ausübt, veranlaßt nur zu gerne die Praxis, die Phosphorsäure bei der Düngung der Kartoffeln zu vernachlässigen.

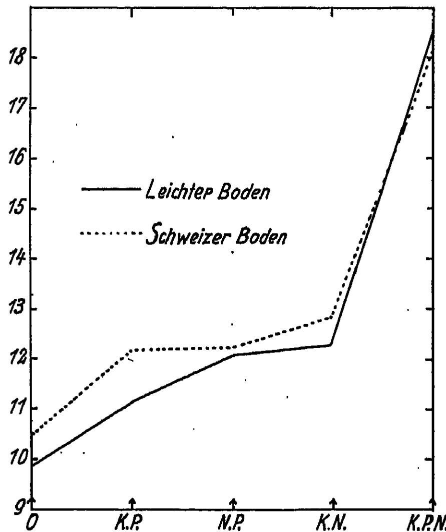


Abb. 14. Stärkeertrag pro ¼ Hektar/Zentner.

Welch schwere Gefahren für die Erntequalität hiermit verbunden sind, zeigen Versuche von W. Kleberger und Glaser[16]) über die Wirkung der Phosphorsäuredüngung auf die Erntequalität der Kartoffeln. Mangel an Phosphorsäure und Kali setzte bei diesen Versuchen nicht nur die Gesamterträge, sondern auch die Knollenerträge wesentlich herab. Auch wurde durch diesen Mangel die Entwicklung der Stärke verlangsamt und der Stärkeertrag bedeutend gemindert.

Die gesteigerte Phosphorsäure- und gesteigerte Kalidüngung hatten bezüglich des Anteils des Knollenertrags am Gesamtertrage wesentlich wertvollere Ergebnisse gezeitigt als die gesteigerte Stickstoffdüngung. Stallmistdüngung allein erreichte nicht die Werte an Gesamt- und Knollenerträge wie die mineralische Volldüngung. Wurde jedoch neben Stallmist noch eine besondere Phosphorsäuredüngung verabreicht, so war nicht nur eine wesentliche Erhöhung der Knollenerträge, sondern auch eine Erhöhung des Anteils der Knollenerträge am Gesamtertrag festzustellen. Stärkegehalt und Stärkeertrag wurden durch die Beigabe der gesteigerten Phosphorsäuredüngung wesentlich erhöht und damit die Qualität der Ernte bedeutend verbessert.

Es zeigen also diese Versuche, daß sowohl beim Zuckerrübenbau als auch beim Kartoffelbau das Verhältnis Rüben :

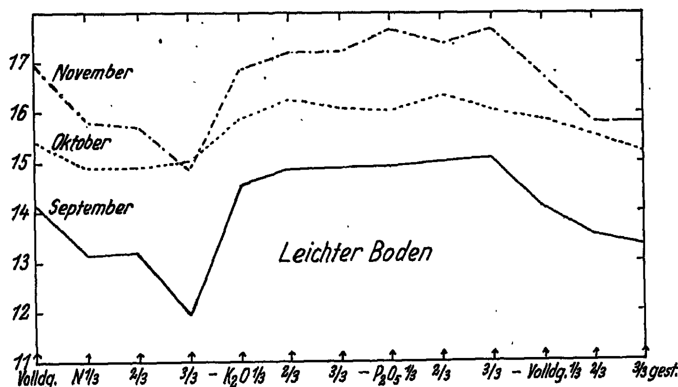


Abb. 15. Stärkegehalt in Prozent.

[16]) W. Kleberger und Glaser, Untersuchungen über die Wirkung der Düngung auf die Erntequalität der Kartoffel. Landwirtschaftl. Jahrbch. 1929, S. 543.

Köpfe oder Knollen : Kraut durch einen größeren Phosphorsäurevorrat im Boden günstig beeinflußt wird, und daß auch die Güte, also der Stärke- und Zuckergehalt der Ernteprodukte durch größere Mengen Phosphorsäure im Boden beträchtlich gesteigert werden kann.

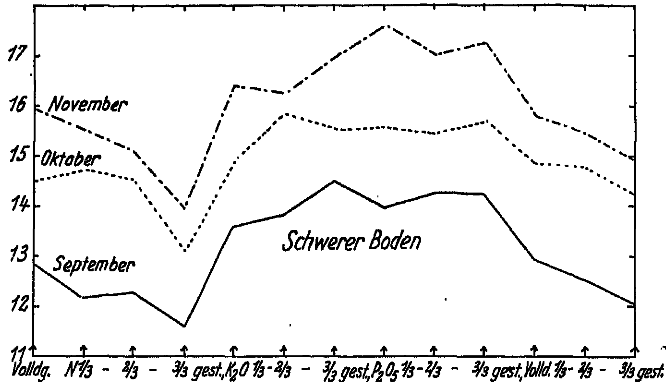


Abb. 16. Stärkegehalt in Prozent.

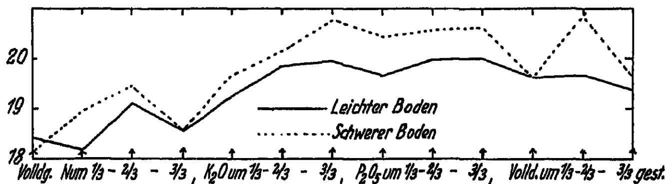


Abb. 17. Stärkeertrag pro ¼ Hektar/Zentner.

Der Phosphorsäuregehalt des Bodens und die Phosphorsäure-Düngung unter besonderer Berücksichtigung der biologischen Verhältnisse.

Von Prof. Dr. O. ENGELS.

Landwirtschaftliche Kreisversuchsstation Speyer.

Die im Laufe der letzten Jahre in allen Gegenden Deutschlands durchgeführten Bodenuntersuchungen nach der Methode H. Neubauer haben übereinstimmend ergeben, daß ein sehr großer Teil unserer Böden (etwa 70%) arm an wurzellöslicher Phosphorsäure ist und daß der Prozentsatz der Böden, die zunächst keiner Phosphorsäure bedürfen, verhältnismäßig klein ist.

Bei den Untersuchungen bayerischer Böden auf den Gehalt an wurzellöslicher Phosphorsäure hat sich nach Mitteilungen von Lang[1]) im Bayerischen Landwirtschaftsministerium, folgendes ergeben: „Wenn man bei einem Phosphorsäuregehalt von weniger als 6 mg in 100 g lufttrockenem Boden von einem Mangel an Phosphorsäure sprechen kann, ferner einen Gehalt von 6—8 mg als mittelmäßig und einen solchen von über 8 mg Phosphorsäure als genügend bezeichnet, so muß festgestellt werden, daß 72,9% der untersuchten Böden arm an diesem Nährstoff sind, während 10,9% einen mittleren und 16,2% einen genügenden Vorrat aufweisen."

Ähnliche Ergebnisse wie für ganz Bayern wurden auch von uns für den Regierungsbezirk Pfalz ermittelt. Nach den in den Jahren 1924/28 ausgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, daß rund 68% aller Böden als arm an Phosphorsäure bezeichnet werden mußten, wenn man als untere Grenze für einen genügenden Gehalt 8 mg Phosphorsäure in 100 g Boden

[1]) Wochenblatt des Landw. Vereins in Bayern 1929, Nr. 9.

annimmt[2]). Nach den im Jahre 1929 durchgeführten Untersuchungen belief sich die Menge der als phosphorsäurebedürftig zu bezeichnenden Proben auf 63,2%. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß die Böden mit höherem Gehalt als 8 mg in allen Fällen eine Phosphordüngung entbehren können. Man kann vielmehr als sicher annehmen, daß je nach den Bodenverhältnissen und nach den anzubauenden Pflanzen sich auch auf diesen Böden eine Düngung mit dem genannten Nährstoff noch bezahlt macht. Letzteres trifft besonders zu, wenn es sich um den Anbau von Hackfrüchten und Klee handelt. Bei der Düngung der Weinberge müssen natürlich ganz andere Zahlen zugrunde gelegt werden; wir pflegen in diesem Fall mindestens die doppelte Menge wurzellösliche Phosphorsäure, also etwa 15 mg als untere Grenze für eine genügende Versorgung anzunehmen.

Diese Zahlen beweisen deutlich, daß die Aereboesche Theorie, nach der die im Boden vorhandene Phosphorsäure durch vermehrte Anwendung von Stickstoffdünger, besonders zu Schmetterlingsblütlern mobil gemacht werden soll, falsch ist.

Was nun die Ausführung der Phosphorsäuredüngung unter den gegenwärtigen Verhältnissen anbetrifft, so wissen wir, daß die Art des Düngemittels, sowie Zeit und Stärke der Gabe von verschiedenen Umständen abhängig ist, nämlich u. a. 1. von der Bodenart und dem Phosphorsäuregehalt des Bodens, 2. von der Pflanzenart, 3. von der evtl. verabreichten Stallmistdüngung und 4. besonders auch von den biologischen Verhältnissen des Bodens.

Da das Superphosphat die Phosphorsäure in der wasserlöslichen Form enthält, wird sich dieselbe schnell im Boden verteilen und den Pflanzenwurzeln sofort zugänglich sein. Soweit der Rest von dem Kalk des Bodens gebunden und in einen weniger löslichen Zustand übergeführt wird, geht die Phosphorsäure nicht etwa verloren, sondern sie wird, wenn auch nicht so schnell, doch wieder von den Pflanzenwurzeln gelöst und aufgenommen. Bestimmt übertreffen die Superphosphate alle anderen Phosphorsäuredünger an schneller Wirkung. Sie eignen sich auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften in erster Linie für schwere, neutrale Böden, auf denen in kurzer

[2]) Bodenuntersuchungen auf den Gehalt an wurzellöslicher Phosphorsäure (nach Neubauer), Landw. Bl. f. d. Pfalz **1929**, Nr. 43, von Prof. Dr. Kling und Prof. Dr. Engels.

Zeit eine Wirkung erzielt werden soll, daher spielen sie als Dünger für Zuckerrüben und Weizen eine wichtige Rolle. Das Superphosphat läßt sich auch als Kopfdünger verwenden, wenn aus irgendwelchen Gründen das rechtzeitige Einbringen nicht möglich war. Auf den leichteren Sandböden mit geringerer Absorptionsfähigkeit ist im allgemeinen das Thomasmehl besser am Platze. Letzteres kommt auch vor allen Dingen auf Moorböden und humusreichen Wiesenböden in Frage. Auch das Rhenaniaphosphat ist bekanntlich ein guter Phosphorsäuredünger, der in seiner Wirkung ungefähr in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten steht.

Über die Möglichkeit einer Ertrags- und Gewinnsteigerung durch eine zweckmäßige Phosphorsäuredüngung haben sich vor einiger Zeit P. Wagner[3]) und Wilhelmy[4]) geäußert. P. Wagner stellt sich, wie auch früher schon, auf den Standpunkt, daß die Phosphorsäuredüngung so bemessen sein muß, daß auch der Stickstoff und das Kali auf alle Fälle voll zur Geltung kommen müssen. Die Frage, ob der jeweilige Phosphorsäurevorrat im Boden ausreicht, um die Pflanzen in genügendem Maße mit diesem Nährstoff zu versehen, müßte jeweils entweder durch Feldversuche, oder aber durch Bodenuntersuchungen nach einer der neueren Methoden geklärt werden. Da es nun aber nicht möglich ist, jeden Acker nach der Methode H. Neubauer oder E. A. Mitscherlich oder O. Lemmermann usw. zu untersuchen, weil dies zu umständlich und zu kostspielig sein dürfte, so hat P. Wagner eine andere Methode vorgeschlagen, die einfacher und billiger ist, und uns doch gute Anhaltspunkte zu geben vermag. Diese Methode beruht auf der Differenzdüngung. Im folgenden mögen kurz einige Angaben darüber gemacht werden.

P. Wagner schlägt also folgendes vor: Um ein ungefähres Urteil über den Phosphorsäurebedarf des Bodens zu gewinnen, stellt man sich verschiedene Mischungen von Düngemitteln, nämlich von Superphosphat, 40%igem Kalisalz und schwefelsaurem Ammoniak, in bestimmten Mengenverhältnissen dar (Volldüngung), dann eine solche von Kali und schwefelsaurem Ammoniak (Volldüngung ohne Phosphorsäure) und schließlich eine solche von Superphosphat und schwefelsaurem Ammoniak (Volldüngung ohne Kali). Mit diesen Düngermischungen wird dann die in Töpfe eingefüllte Versuchserde versehen und zwar

[3]) Dtsch. Landwirtsch. Presse 1929, Nr. 41/43.

[4]) Ebenda Nr. 45.

in der Art, daß Serie 1 die Volldüngung, Serie 2 Volldüngung ohne Phosphorsäure und Serie 3 Volldüngung ohne Kali erhält. Die Töpfe werden dann mit weißem Senf besät. Schon nach kurzer Zeit, nämlich in 10—14 Tagen nach Aufgang der Saat, erkennt man deutlich, ob der betreffende Boden arm an Phosphorsäure oder Kali ist. Wenn saure Böden vorliegen, so empfiehlt es sich, neben der beschriebenen Versuchsreihe noch eine solche anzusetzen, bei der der Düngung auch noch etwas Kalk zugemischt ist.

Wie schon erwähnt wurde, kann die Frage, ob man dem Superphosphat oder dem Thomasmehl als Phosphorsäuredünger den Vorzug geben soll, nicht so ohne weiteres entschieden werden. P. Wagner äußert sich hierzu auf Grund seiner langjährigen Versuche und Erfahrungen in dem Sinne, daß das Superphosphat allerdings stets eine schnellere Wirkung gezeigt hat als das Thomasmehl, und daß mit der schnelleren Wirkung natürlich auch eine entsprechend höhere Ertragssteigerung verbunden war. Diese Unterschiede treten besonders zutage, wenn es sich um den Vergleich der in dem betreffenden Versuchsjahr gegebenen Düngergabe handelt. Bei Vorratsdüngungen mit Thomasmehl waren die Mehrerträge an Körnern allerdings nicht geringer als bei jährlich wiederholter Gabe. Die Thomasmehlphosphorsäure wird also bei längerer Lagerung im Boden nicht schwerer löslich, aber auch mit dem Gegenteil ist nicht zu rechnen. Beim Superphosphat verhält sich die Sache etwas anders. Eine Vorratsdüngung mit diesem Phosphorsäuredünger wird eine wesentlich geringere Wirkung zur Folge haben als die jährlich wiederholte Gabe, was seine Erklärung darin findet, daß die Superphosphatphosphorsäure bei längerer Lagerung im Boden schwerer löslich wird.

Wenn man die Wirkung der beiden Phosphorsäuredünger bei jährlicher Gabe gegenüberstellt, so ergibt sich natürlich eine bedeutend höhere Wirkung des Superphosphates gegenüber dem Thomasmehl.

Mit dem auf diese Weise kurz gekennzeichneten Verhältnis zwischen Superphosphat und Thomasmehl ist aber in der Praxis nicht in allen Fällen zu rechnen. Wir dürfen nämlich nicht vergessen, daß die Düngung mit Phosphorsäure wie keine andere durch äußere Verhältnisse beeinflußt wird. Eine besondere Rolle spielen hier die biologischen Verhältnisse des Bodens, eine Tatsache, auf die wir später noch kurz zu sprechen

kommen werden. Mit Rücksicht auf diese Erscheinungen kann man auch keine generelle Regel darüber aufstellen, wann das Superphosphat und wann das Thomasmehl besser am Platze ist, und es wird Aufgabe des Landwirts selbst sein, auf Grund eigener Beobachtungen und Erwägungen das geeignetste herauszusuchen. Die Schwierigkeiten bei der Auswahl sind übrigens gegen früher insofern geringer geworden, als der Preisunterschied zwischen beiden Düngerarten nicht mehr besonders groß ist und keine ausschlaggebende Rolle spielen dürfte.

Daß die Pflanzenarten bei der Frage, ob man Superphosphat oder Thomasmehl, oder einen der anderen Phosphorsäuredünger anwenden soll, ebenfalls eine wesentliche Rolle mitspielen, wurde schon erwähnt, und es wurde darauf hingewiesen, daß besonders die Rüben und der Weizen für die Superphosphatdüngung dankbar sind. Auch die Leguminosenarten und Wiesen- und Weidepflanzen entwickeln sich schneller, wenn ihnen die Phosphorsäure in leicht löslicher Form dargeboten wird. Außerdem darf bei der Entscheidung der angezogenen Frage nicht außer acht gelassen werden, daß die Zeit, in der die Düngung normalerweise vorgenommen wird, ebenfalls eine Rolle spielt. Während das Thomasmehl ein ausgesprochener Herbst- und Winterdünger ist, kommt das Superphosphat in erster Linie als Frühjahrsdünger in Frage.

Wenn ich hier die beiden Hauptphosphorsäuredünger bezüglich ihrer Wirkung und ihres Wertes im Vergleich zueinander besprochen habe, so liegt es mir selbstverständlich vollständig fern, dem einen oder anderen eine direkte Überlegenheit zuzuschreiben, und ich möchte mich in dieser Beziehung den Worten Wilhelmys anschließen, der sich bei der Gesamtbeurteilung der Frage in dem Sinne äußert, daß es weniger wichtig sei, sich den Kopf darüber zu zerbrechen, welcher der beiden Phosphorsäuredünger besser sei, als vielmehr überhaupt der Phosphorsäuredüngung erhöhte Beachtung zu schenken und größeren Wert beizumessen. Daß man Unterschiede in der Anwendung zu machen hat, leuchtet ohne weiteres ein, und der Landwirt muß sich unter Berücksichtigung der jeweiligen besonderen Verhältnisse darüber klar zu werden suchen, welchem der beiden Düngerarten er den Vorzug geben soll.

Weise festgelegt wird und infolgedessen nicht richtig zur Wirkung kommen kann. Daß dem so ist, geht u. a. einwandfrei aus den Untersuchungen hervor, welche Dr. L. von Kreybig[5]), Cserhátsurány (Ungarn), an Böden, die von dem Gräfl. Hahnschen Gute Neuhaus bei Lützenburg in Holstein stammten, angestellt hat. Aus diesen Untersuchungen ist zu ersehen, daß auf den sauren Schlägen die Phosphorsäure festgelegt worden war, und daher den Pflanzen nicht zugute kommen konnte. Auch die Ernteergebnisse ließen erkennen, daß auf diesen Schlägen die verabreichte Phosphorsäuredüngung unwirtschaftlich gewesen war.

Fassen wir zum Schluß noch einmal die Hauptgrundsätze, welche die Phosphorsäurefrage und Phosphorsäuredüngung betreffen, zusammen, so ließe sich darüber folgendes sagen: Die Phosphorsäureversorgung unserer Böden hat infolge Mangels an geeigneten Düngern in den Kriegsjahren und auch in den ersten Jahren nach dem Kriege sehr Not gelitten, so daß die Folgen sich jetzt noch bemerkbar machen und der Phosphorsäuredüngung infolgedessen besondere Beachtung geschenkt werden muß. Sie ist unter den obwaltenden Verhältnissen abhängig zu machen: 1. von dem Gehalt des Bodens an leicht aufnehmbarer Phosphorsäure, 2. von der anzubauenden Pflanzenart, 3. von einer evtl. gleichzeitig verabreichten Stallmistdüngung und 4. von den biologischen Verhältnissen. Der Gehalt des Bodens an wurzellöslicher Phosphorsäure ist ein sehr wechselnder, wie dies sowohl durch zahlreiche Gefäßversuche und Feldversuche wie auch durch die Bodenuntersuchungen nach Neubauer festgestellt worden ist. Bei der Stärke der Phosphorsäuregabe ist darauf zu achten, daß die Ausnutzung dieses Nährstoffes während eines Vegetationsjahres keine vollkommene ist, und daß infolgedessen die Gabe auf stark phosphorsäurebedürftigen Böden reichlicher bemessen werden muß, als nach den Berechnungen notwendig wäre. Wagner hat von jeher den Standpunkt vertreten, daß der Boden zunächst mit Phosphorsäure gesättigt werden muß, d. h. mit so viel von diesem Nährstoff versehen werden muß, wie zur Erzielung von Höchsterträgen erforderlich ist. Außerdem ist dafür Sorge zu tragen, daß die dem Acker durch die Ernte entzogenen Mengen ersetzt werden. Daß die Menge des

[5]) D. L. Pr. 1930, Nr. 6/7.

anzuwendenden Phosphorsäuredüngers ferner von der etwa gleichzeitig verabreichten Stallmistgabe abhängig zu machen ist, sei nur nochmals kurz erwähnt.

Die Phosphorsäuredüngungsfrage steht aber auch, wie besonders hervorgehoben wurde, in engem Zusammenhang mit den biologischen Verhältnissen des Bodens, und wir können mit Bestimmtheit sagen, daß die Anwendung von Phosphorsäuredüngern jeder Art auf gewissen sauren Böden so lange unrentabel ist, bis durch eine Kalkdüngung Abhilfe geschaffen worden ist. Die Bodenuntersuchungen nach H. Neubauer haben an sich selbstverständlich einen hohen Wert, aber es ist ebenso selbstverständlich, daß bei diesen Nährstoffgehaltsuntersuchungen auch die Reaktionsverhältnisse geprüft und berücksichtigt werden müssen.

Wir können also mit Recht sagen, daß die Phosphorsäurefrage bei uns auch in den kommenden Jahren noch eine besonders wichtige Rolle spielen wird, und es wäre sehr wünschenswert, wenn nicht nur die zunächst berührten Kreise, nämlich Landwirtschaft und Düngerindustrie, darauf bedacht wären, hier fördernd zu wirken, sondern wenn auch die Staatsregierung diesem Kapitel die nötige Beachtung schenken würde.

Zur Düngung der sauren Böden.

Von Prof. Dr. H. KAPPEN.

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule
Bonn-Poppelsdorf.

Bei der immer noch sehr großen Verbreitung der Bodenazidität ist es unvermeidlich, daß saure Äcker in großer Ausdehnung ohne vorherige Kalkdüngung mit künstlichen Düngemitteln versehen werden. Es ist daher wohl nicht unangebracht, hier einmal auf einige Besonderheiten in der Düngung der sauren Böden hinzuweisen.

Schon vor Jahren war von uns erkannt worden, daß, geradeso wie H u d i g das für Humusböden nachgewiesen hatte, auch auf stärker versauerten Mineralböden die sogenannte physiologisch-alkalische Düngerkombination aus Natronsalpeter, Thomasmehl und Kalisalz oft ganz überraschend höhere Erträge erbrachte als die physiologisch-saure Kombination aus Ammonsulfat, Superphosphat und Kalisalz. Als Erklärung für diese günstige Wirkung der alkalischen Kombination nahmen wir an, daß ihr Gehalt an dem physiologisch-alkalischen Salpeter ihre Ursache sei, und bei der oft katastrophalen Wirkung der sauren Kombination gaben wir eben dem Gehalt an dem physiologisch-sauren Ammonsulfat die Schuld. Tatsächlich ist dann auch inzwischen von verschiedenen Seiten der Nachweis dafür geliefert worden, daß der Salpeter-Stickstoff auf sauren Böden von erheblich besserer Wirkung war als der Ammoniakstickstoff. Solche Feststellungen wurden von D. M e y e r und O b s t, ferner von Z i e l s t o r f f und B u r o w, auch von M ü n t e r und anderen Forschern bei Vegetations- und Felddüngungsversuchen gemacht. Die Tatsache der verschiedenen Wirkung dieser beiden Stickstofformen auf den sauren M i n e r a l b ö d e n kann somit als ganz gesichert gelten, wie sie ja auch schon längst nach den Untersuchungen von T a c k e und seinen

Mitarbeitern für die sauren Humusböden, besonders die Hochmoorböden, feststand.

Leider fehlt es aber noch zur Zeit an einer nach jeder Richtung hin stichhaltigen Erklärung für diese verschiedene Wirkung der Stickstofformen, denn mit der Angabe, daß die eine physiologisch-sauer und die andere physiologisch-alkalisch reagiere, ist in Hinsicht auf die Erklärung ihrer verschiedenen Wirkung noch keineswegs alles getan. Man weiß zwar, daß als Folge dieser verschiedenen Reaktion die Salpeterarten die Bodenreaktion nach der alkalischen Seite verschieben können, wogegen die Ammoniaksalze eine Änderung nach der entgegengesetzten Richtung hin bewirken. Deutliche Reaktionsänderungen sind aber von der Anwendung der beiden Stickstofformen erst dann zu erwarten, wenn sie jahrelang einseitig fortgesetzt wird. Viele Dauerdüngungsversuche haben klare Beweise dafür geliefert. Bei einmaliger Anwendung normaler Düngermengen ist aber der reaktionsändernde Einfluß der Nitrate und der Ammoniaksalze kaum mit Sicherheit zu erfassen. Wenn nun trotzdem eine so auffällig günstige Wirkung des Salpeters und eine so mangelhafte, ja unter Umständen direkt nachteilige Wirkung der Ammoniaksalze schon bei einmaliger Verwendung am Aussehen und an den Erträgen der Pflanzen sich feststellen läßt, so müssen dabei doch wohl noch irgendwelche Besonderheiten im Spiele sein. Vielleicht kann eine Erklärung nun darin gefunden werden, daß die physiologische Zerlegung der Salze an der Oberfläche der Wurzeln vonstatten geht, und daß infolgedessen in einer der Wurzeloberfläche nahe anliegenden Bodenschicht doch schon eine wesentlich stärkere Reaktionsverschiebung Platz greifen kann, die sich an der gesamten Bodenmasse noch nicht nachweisen läßt. Sicherlich könnte eine solche Reaktionsänderung in der Wurzelzone das Pflanzenwachstum je nach ihrer Art günstig oder ungünstig beeinflussen. Da aber bisher der experimentelle Beweis für eine solche Reaktionsänderung in der Wurzelzone noch aussteht, wird man auch andere Erklärungsmöglichkeiten im Auge behalten müssen. So wird man an die mit der Bodenversauerung Hand in Hand gehende Verminderung der Nitrifikationskraft denken können, unter der ganz besonders die eigentlichen Ammoniaksalze der starken Säuren zu leiden haben. Die Pflanzen werden damit in erhöhtem Ausmaße vor

die Aufgabe gestellt, Ammoniakstickstoff aufzunehmen. Das führt dann einmal zu einer verstärkten physiologischen Zerlegung an der Oberfläche der Pflanzenwurzeln und damit zu einer verstärkten Versauerung des Bodens in der Wurzelzone, andererseits muß hierdurch überhaupt das Wachstum solcher Pflanzen, die Vorliebe für die Ernährung mit Salpeterstickstoff aufweisen, nachteilig beeinflußt werden.

Dafür, daß eine solche Behinderung der Nitrifikation bei der mangelhaften Wirkung der Ammoniaksalze auf den sauren Böden ihr Wesen treibt, spricht einmal die Tatsache, daß diese mangelhafte Wirkung vornehmlich bei solchen Pflanzen angetroffen wird, die wie die Rüben, der Raps, der Senf und die Gerste als salpeterliebende Pflanzen bekannt sind. Weiter spricht dafür auch die schon mehrfach gemachte Beobachtung, daß der Harnstoff und der Kalkstickstoff auf den sauren Böden oft von deutlich besserer Wirkung sind als die Ammoniaksalze. Was diese beiden Düngerstoffe aber in ihrem Verhalten auf den sauren Böden physiologisch am meisten von Ammoniaksalzen unterscheidet, ist gerade ihre leichtere Nitrifizierbarkeit. Für die Bedeutung des Fehlens der Nitrifikation für die Minderwirkung des Ammoniakstickstoffs auf sauren Böden spricht aber auch der Befund der Untersuchungen von Mevius, Engels und von Butkewitsch, nach dem die Aufnahme von Ammoniakstickstoff und von Nitratstickstoff durch die Pflanzen weitgehend abhängig ist von der Reaktion. Das Ammoniak tritt bei neutraler und bei alkalischer Reaktion in viel größeren Mengen in die Pflanzenwurzeln ein als bei saurer Reaktion der Nährlösungen, während sich das beim Salpeterstickstoff gerade umgekehrt verhält. Läßt sich für diese an Nährlösungen gewonnenen Befunde unter praktischen Ernährungsverhältnissen in natürlichem Boden eine Bestätigung beibringen, so ist das fraglos für die Erklärung der Verschiedenheit in der Wirkung des Ammoniakstickstoffs und Salpeterstickstoffs von großer Bedeutung; allerdings scheint zur Zeit die Beweisführung hierfür noch nicht lückenlos geschlossen zu sein.

Im übrigen mag hier im Zusammenhang mit der Wirkung der Ammoniaksalze darauf hingewiesen werden, daß uns neuere Versuche über die versauernde Wirkung dieser Salze auf den Boden wieder bestätigt haben, daß die eigentliche physiologisch-saure Reaktion dieser Salze für ihre versauernde Wirkung von viel geringerer Bedeutung ist, als früher an-

genommen wurde. Bei Kulturversuchen in kleinen Bodenmengen in der Art der Neubauerversuche fanden wir, daß es sehr wenig ausmachte, ob die Gefäße mit Pflanzen bestanden waren oder nicht. In beiden Fällen stellte sich eine starke Versauerung des Bodens ein, ja, ohne Pflanzenwuchs war die Versauerung sogar eher noch etwas größer als mit Pflanzenwuchs. Die Aziditätswerte, die nach dreimaliger Düngung bei dem verwendeten Boden sich eingestellt hatten, waren mit und ohne Pflanzenwuchs die folgenden:

	A. A.	H. A.	pH
Ohne Pflanzen	0,25	8,6	5,63
Mit „	0,30	9,1	5,90
Ohne „ mit Ammonsulfat .	2,8	13,9	4,48
Mit „ „ „ .	1,8	13,0	4,89

Wie diese Verschiedenheit bei Pflanzenwuchs und ohne diesen zustande kommt, ist wohl klar. Die Pflanzen entnahmen dem Boden einen Teil des Ammoniakstickstoffs, und somit konnte durch die mikrobiellen Wirkungen nicht soviel Säure aus dem Ammoniaksalz gebildet werden, als wenn ohne Pflanzenwuchs die ganze Salzmenge im Boden verblieb und nitrifiziert wurde.

Daß die versauernde Wirkung beim unbepflanzten Boden wirklich ausschließlich auf die Nitrifikation des Ammoniakstickstoffs zurückzuführen war, konnten wir dann bei einem Versuch zeigen, bei dem wir die Nitrifikation durch einen Zusatz von Dicyandiamid zum Boden ausschalteten. Nach Untersuchungen von Beling ist das Dicyandiamid schon in sehr kleinen Mengen, die dem Pflanzenwuchs noch kaum schaden, ein sehr heftiges Gift für die Nitrifikationsbakterien.

Die Verhinderung der Nitrifikation mit Hilfe von Dicyandiamid führten wir nun in Versuchen mit Ammonsulfat in Gegenwart und in Abwesenheit von Pflanzen durch und erhielten dabei die folgenden Aziditätswerte des Bodens unter Versuchsbedingungen, die im übrigen mit den obengenannten Versuchen ohne Dicyandiamid völlig übereinstimmten.

	A. A.	H. A.	pH
Ohne Pflanzen	0,3	7,6	6,08
Mit „	0,3	8,7	5,90
Ohne „ mit Ammonsulfat .	0,45	7,8	5,94
Mit „ „ „ . .	0,5	9,4	5,42

Ohne Pflanzenwuchs ist somit durch das Ammonsulfat bei Gegenwart von Dicyandiamid keine irgendwie nennenswerte Versauerung eingetreten, aber auch mit Pflanzenwuchs ist die Versauerung in Gegenwart von Dicyandiamid so gering, daß man den Anteil der höheren Pflanzen an der Versauerung durch Ammonsulfat als sehr unwesentlich einschätzen muß.

Die Hauptursache der versauernden Wirkung der Ammonsalze ist also nicht in ihrer physiologischen Zerlegung im alten Sinne der physiologisch-sauren Reaktion zu erblicken, sondern in der Nitrifikation. Die eigentliche physiologische Reaktion wird damit fast völlig ihrer Bedeutung, die man ihr sonst zuschrieb, entkleidet. Allerdings gilt diese Angabe vornehmlich für die noch nicht oder nur wenig versauerten Böden. Ist erst einmal eine stärkere Versauerung durch die Nitrifikation erfolgt, so wird ja von selbst dieser Versauerungsfaktor in seiner Wirksamkeit mehr und mehr gehemmt. Die Ammoniaksalze werden dann nur unvollständig nitrifiziert, und ihre physiologische Zerlegung durch die Pflanzenwurzel mag dann wohl wieder einen größeren Umfang annehmen.

Die Schlußfolgerung, die man aus dem Verhalten der verschiedenen Stickstofformen auf ihre Verwendung in der Praxis ziehen muß, ist selbstverständlich die folgende: Die eigentlichen Ammoniaksalze gehören nicht auf stärker versauerte Böden, sondern sind hier durch Natronsalpeter, Kalksalpeter, Kalkstickstoff und Harnstoff zu ersetzen. Man wird hier auch sicherlich erfolgreich Nitrophoska anwenden können. Betont werden mag aber ausdrücklich, daß diese Rücksichtnahme auf die Stickstofform nur dann erforderlich ist, wenn es sich um stärker versauerte Böden handelt, also etwa um solche, die bereits Austauschazidität aufweisen, womit ja ein Absinken der pH-Werte auf 5,5 und niedrigere Werte verbunden ist. Auf solchen stärker versauerten Böden gibt sogar unter Umständen die sonst ammoniakliebende Kartoffel mit Salpeter bessere Ernten als mit Ammonsulfat, ja, sie kann dann sogar durch Ammoniaksalz eine Verringerung des Ertrages erleiden.

Wesentlich einfacher und klarer als bei den Stickstoffdüngern liegen die Verhältnisse bei der Verwendung der Phosphatdünger auf sauren Böden. Man wird hier selbstverständlich auf stark versauerten Böden die von Haus aus alkalisch reagierenden Düngemittel wie Thomasmehl und Rhenaniaphosphat dem Superphosphat vorziehen, selbst wenn

die reaktionsändernde Wirkung normaler Gaben aller dieser Düngemittel keinen nennenswerten Einfluß auf den Reaktionszustand des Bodens gewinnt. Bei schwacher Versauerung kann Superphosphat mit gleichem Erfolge verwendet werden wie auf neutralem Boden. Hüten soll man sich nur auf jeden Fall vor der Anwendung von Rohphosphaten auf den sauren Mineralböden. Ihre ertragssteigernde Wirkung ist auf selbst sehr versauerten Mineralböden so gering, daß ihre Verwendung bei unseren heutigen Ansprüchen an die Höhe der Erträge nicht in Frage kommen kann. Weiteres zu der Verwendung der Phosphorsäuredünger auf sauren Böden wüßte ich zur Zeit nicht mitzuteilen.

In ein neues Stadium gerückt erscheint heute aber die Verwendung der Kalisalze auf sauren Böden. Daß Kalisalze auf stark sauren Böden unter Umständen mehr schaden als nutzen können, ist schon mehrfach bei Vegetations- und bei Feldversuchen sowie in der landwirtschaftlichen Praxis erkannt worden. Die Schädigung machte sich besonders bei Verwendung von 40%igem Kalisalz bemerkbar. Sie äußert sich bei Wintergetreide darin, daß eine Gelbfärbung der Saat eintritt, die erst langsam bei der Weiterentwicklung im Frühjahr verschwindet, allerdings stets unter Hinterlassung einer oft nicht unerheblichen Ertragsverminderung. Da diese Erscheinung nur auf den schon stärker austauschsauren Böden zu beobachten ist, habe ich sie früher auf die Aktivierung der Austauschazidität durch das Kalisalz und die damit verbundene Ansäuerung der Bodenlösung zurückgeführt.

Diese Erklärung soll aber nach den Untersuchungen von Rößler und von Gehring nicht zutreffend sein.

Die Genannten fanden nämlich — insbesondere Rößler — daß die magnesiahaltigen Kalisalze die schädliche Wirkung des 40%igen Salzes nicht teilten, ja im Gegensatz dazu sogar zu einer hohen Ertragssteigerung Veranlassung gaben. Mit Recht hat Rößler aus seinen Versuchsergebnissen geschlossen, daß die Magnesia bei dieser günstigen Wirkung der magnesiahaltigen Kalisalze im Spiele sein müsse. Gehring nimmt sogar an, daß ganz einfacher Mangel an Magnesia in den sauren Böden die günstige Wirkung der magnesiahaltigen Kalisalze bedinge.

Ganz so einfach, wie Gehring glaubt, scheint mir die Sache nun aber doch nicht zu liegen. In Vegetationsversuchen mit sauren Böden ist es mir wenigstens bisher nicht gelungen,

einen Mangel an Magnesia festzustellen. Bei meinen vorjährigen Versuchen mag dieser Fehlschlag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß ich nicht die richtigen Pflanzen zu dem Vegetationsversuch benutzt hatte. Merkwürdigerweise reagieren nämlich nach Rößlers Befunden verschiedene Pflanzen ganz verschieden auf die Kalisalze, vornehmlich Roggen und Hafer sollen Mehrerträge durch magnesiahaltige Kalisalze liefern. Ich hatte aber Rübsen benutzt. In diesem Jahre habe ich nun mit einem Boden, der im Feldversuch eine deutliche Schädigung des Roggens durch 40%iges Kalisalz zu erkennen gab, im Vegetationsversuch unter Verwendung von Hafer als Versuchspflanze die Magnesiafrage geprüft und kann nach dem Wachstumsbild, das zur Zeit diese Kulturen abgeben, nur sagen, daß zwar der Hafer mit 40%igem Kalisalz zunächst im Wachstum deutlich zurückblieb, während das bei Verwendung von schwefelsaurer Kali-Magnesia nicht der Fall war. Der Hafer blieb aber auch dann nicht zurück, wenn an Stelle des 40%igen Salzes chemisch reines Kaliumchlorid oder -sulfat zur Verwendung gelangte.

Weiterhin habe ich bei einem Felddüngungsversuch zu Weizen, bei dem durch das 40%ige Kalisalz eine starke Schädigung hervorgebracht war, im Frühjahr eine Kopfdüngung mit Magnesiumsulfat ausgeführt, ohne auch nur eine Spur von Besserung an den Pflanzen daraufhin wahrzunehmen. Der Schaden war also durch Zufuhr von Magnesium in diesem Falle nicht zu heilen.

Andererseits muß ich zugeben, daß auf einem stark sauren, leichten, humosen Boden in einem Feldversuch die Schädigung des Roggens durch magnesiahaltige Kalisalze deutlich geringer war als die durch 40%iges Salz hervorgerufene, aber auch bei diesen Versuchen konnte trotz Zufuhr reichlicher Nährstoffmengen doch erst nach ausreichender Kalkdüngung ein ordentliches Wachstum des Roggens zuwege gebracht werden. Ertragssteigerungen, wie sie durch Rößler vorgefunden wurden, sind von mir bei der Anwendung magnesiahaltiger Kalisalze auf sauren Böden bisher in keinem Falle angetroffen worden, weder in den bereits mehrmals wiederholten Vegetationsversuchen in Gefäßen noch in Feldversuchen.

Es müssen hier bei der Wirkung der magnesiahaltigen Kalisalze also doch wohl noch Besonderheiten im Spiele sein, die zur Zeit nicht übersehen werden können. Eins möchte ich allerdings für wahrscheinlich halten, daß es sich dabei

nämlich nicht um einfachen Magnesia-Mangel auf den sauren Feldern handelt.[6] Die Sache ist gewiß viel komplizierter, vielleicht spielt der Loe w'sche Kalkfaktor in die Erscheinung hinein, vielleicht handelt es sich aber auch um antagonistische Wirkungen von Magnesium- gegen Kalium-Ionen. Einfache Düngungsversuche werden uns daher auch nicht in der Erkenntnis dieser Frage weiterhelfen, wir werden wohl zu anderen Untersuchungsmethoden greifen müssen, und da halte ich die genauere Erforschung der Zusammensetzung der Bodenlösungen für den Weg, der noch am ehesten Erfolg verspricht. Ich hoffe, im nächsten Jahr Bericht über den Ausfall unserer hierauf gerichteten Untersuchungen erstatten zu können.

Neben der Düngung der sauren Böden mit den Nährstoffen Stickstoff, Phosphorsäure und Kali macht uns aber heute auch die Frage der Kalkdüngung der sauren Böden Sorgen. Ich meine damit allerdings nicht die bisher zwar auch noch immer ungelöste Frage nach der besten Methode zur Bestimmung des Kalkbedarfs der sauren Böden, sondern diesmal habe ich einen anderen Gegenstand im Auge, nämlich die schädliche Wirkung, die zuweilen von einer verabfolgten Kalkdüngung ausgeht.

Gerade im vergangenen Jahre kamen viele Klagen aus der landwirtschaftlichen Praxis über Schädigungen bei Rüben und bei Kartoffeln durch das Auftreten von Trockenfäule, von Schorf und von Netzschaligkeit. Diese Pflanzenkrankheiten scheinen auf gekalkten Feldern in warmen und trockenen Jahren mit besonderer Häufigkeit aufzutreten, worauf auch in einer vor einiger Zeit in den Mitteilungen der D. L. G. erschienenen Arbeit Schlumberger aufmerksam gemacht hat. Wir hatten bei einem unserer Düngungsversuche auf saurem Boden Gelegenheit, etwas genauere Studien über das Auftreten der einen der genannten Pflanzenkrankheiten, der Netzschaligkeit der Kartoffel, in Abhängigkeit von der Düngung und der Bodenreaktion zu machen.

Glatte Kartoffeln, die als Speisekartoffeln abgesetzt werden konnten, waren darnach nur bei den niedrigsten p_H-Werten gewachsen, am schönsten war das Aussehen der Kartoffeln bei physiologisch-saurer Volldüngung und dem dabei vorhandenen niedrigsten p_H-Wert von 4,49. Auch die Kartoffeln von den ungedüngt gebliebenen Parzellen waren noch verhältnismäßig glattschalig, aber schon bei der ersten Kalkgabe und einem p_H-Wert von 5,18 trat starke Netzschaligkeit auf, und sie

steigerte sich durch verstärkte Kalkdüngung, bei der der p_H-Wert bis auf 5,77 anstieg, derart, daß die Kartoffeln überhaupt nur noch für Futterzwecke in Frage kommen konnten. Auch die alkalische Düngung mit Thomasmehl, Natronsalpeter und 40%igem Kalisalz ließ schon bei einem p_H-Wert von 5,07 die Netzschaligkeit zum Auftreten kommen, und bei dieser Art der Düngung führte die einfache Kalkgabe bereits zu einer Erkrankung der Kartoffeln, wie sie erst bei der doppelten Kalkgabe unter Verwendung physiologisch-saurer Düngung angetroffen wurde (Abb. 1).

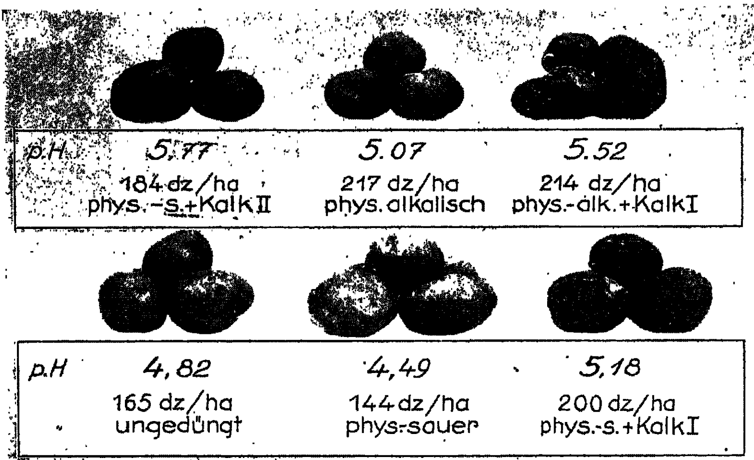


Abb. 1.

Die Ernten wurden im übrigen keineswegs ungünstig durch das Auftreten der Netzschaligkeit beeinflußt. Im Gegenteil, es wurden sogar bei den höheren p_H-Werten die höchsten Ernten erzielt. Aber was nützt es dem Landwirt, wenn er zwar durch die Kalkdüngung hohe Mehrerträge aus dem Boden herausholt, diese Mehrerträge aber im Wert hinter den kleineren Erträgen bei höherem Aziditätsgrade zurückbleiben? Sollen die Kartoffeln nur als Futterkartoffeln verwertet werden, so macht zwar die Netzschaligkeit nichts aus, sollen die Kartoffeln aber als Speisekartoffeln verwendet werden, so muß man doch dem Landwirt dazu raten, mit der Kalkdüngung recht vorsichtig zu sein und keine alkalisch, sondern

im Gegenteil nur sauer wirkende Dünger zur Kartoffel zu verwenden.

Erwähnt mag übrigens noch werden, daß die Düngung mit Kalisalz keinen günstigen Einfluß auf das Auftreten der Netzschaligkeit ausgeübt hat. Das belegt die Abb. 2.

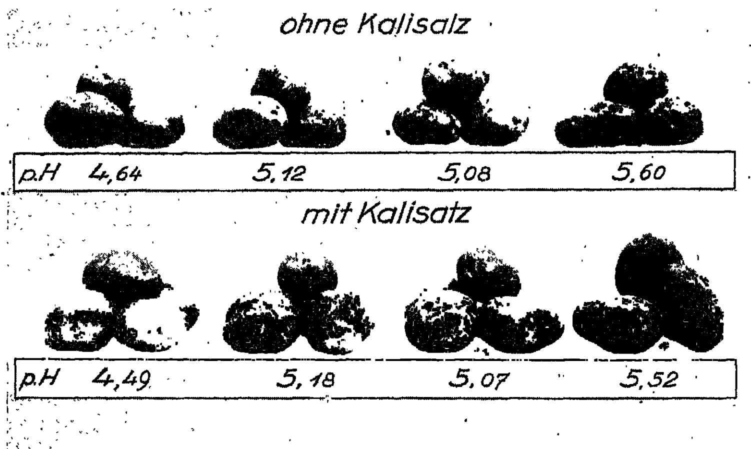


Abb. 2.

In allen Fällen erscheint die Netzschaligkeit durch das Kalisalz nicht herabgemindert. Man muß daraus schließen, daß für das Auftreten der Netzschaligkeit keineswegs die Wasserstoffionenkonzentration des Bodens das allein Ausschlaggebende ist. Sieht man nämlich von den ungekalkt gebliebenen Parzellen ab in beiden Reihen — auf dem Bild sind das die beiden links stehenden Gruppen —, so weisen die p_H-Zahlen in beiden Reihen mit und ohne Kalisalzdüngung keine nennenswerten Verschiedenheiten auf, und dennoch ist die Netzschaligkeit in der mit Kalisalz gedüngten Reihe verstärkt. Ich möchte nun meinen — eine Arbeitshypothese wenigstens muß für die Weiterführung der Untersuchung dieser nicht unwichtigen Erscheinung zur Hand sein —, daß außer den Wasserstoffionen eben auch noch andere Ionen dabei eine Rolle spielen, im vorliegenden Falle vielleicht die Calciumionen, die ja infolge der Kalidüngung durch Ionenaustausch in erhöhtem Ausmaße in der

Bodenlösung auftreten. Auch in diesem Falle stößt man also wieder, wie ich glaube, annehmen zu dürfen, auf eine besondere Art des Zusammenspiels der Ionen in der Bodenlösung, und dieser Gesichtspunkt ist es denn auch, von dem aus von unserer Seite mit besonderem Nachdruck die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes betrieben werden soll. Auch für die Wirkung der Kalisalze auf sauren Böden schreibe ich diesem Zusammenspiel der Ionen in der Bodenlösung keine geringe Bedeutung zu, und für die Stickstoffernährung mit verschiedenen Stickstofformen scheint auf sauren Böden, wie oben schon angedeutet, dieses Zusammenspiel nach den Untersuchungen von Mevius ebenfalls wichtig zu sein. Ich glaube bestimmt, daß, wenn andere Kollegen mit ihren großen Erfahrungen auf dem Gebiete der Ernährung der Pflanzen sich an Untersuchungen in dieser Richtung beteiligen werden, eine wesentliche Vertiefung unserer Kenntnisse von der Pflanzenernährung nicht nur auf den sauren Böden, sondern auch auf den normalen Böden die erfreuliche Folge davon sein wird.

Über den Suspensionseffekt.

Von Prof. Dr. G. WIEGNER und Dr. H. PALLMANN.
(Agrikulturchemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich.)

I. Phänomenologisches.

a) Kurzer historischer Literaturüberblick. Seit der ersten Einführung der elektrometrischen p_H-Messungen in die Bodenkunde durch Teodor Saidel[1]) im Jahre 1913 ist eine eigentümliche Erscheinung bekanntgeworden. Wird ein Boden mit Wasser gemischt und mit Hilfe der Wasserstoffelektrode das p_H des Systems Boden/Wasser bestimmt, so unterscheidet sich sehr oft die gemessene Acidität der aufgeschlämmten Bodensuspension von der des gesättigten Lösungsmittels. Diese Beobachtung, die mit den einfachen Forderungen der physikalischen Chemie im Widerspruch zu stehen scheint, wurde mit zunehmender Anwendung der elektrometrischen Methoden von den meisten Forschern bestätigt. Wegen Raummangels kann hier nur ein abgekürzter historischer Literaturüberblick gegeben werden, der keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht.

H. Kappen[2]) beobachtete 1916 anläßlich seiner Studien an Jenenser Böden folgendes: Von drei verschiedenen Bodenproben, die er als Böden 1, 2 und 3 bezeichnete, wurden die nach dem Absetzenlassen der gröbsten Bodenteilchen erhaltenen Suspensionen und deren mehr oder weniger klaren Lösungsmittel mit Hilfe der Wasserstoffelektrode gemessen:

	p_H der Suspension	p_H des Lösungsmittels
Boden 1	7,91; 7,36	7,83; 7,66
Boden 2	6,42; 6,45	6,95; 6,42
Boden 3	4,68; 4,47	6,25; 6,07

[1]) T. Saidel, Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine 2, 38—44; Chem. Ztrbl. II, 536 [1913].

[2]) H. Kappen, Landwirtschl. Vers.-Stat. 88, 13—104 [1916].

Kappen schreibt dazu (S. 77): „Während nach diesen Zahlen die Werte für die Böden Nr. 1 und 2 so gut wie unverändert blieben, hat bei Boden 3 die Wasserstoffzahl (C_H) in übereinstimmender Weise bei beiden Versuchen eine erhebliche Erhöhung erfahren. Diese Erhöhung war um so erstaunlicher, als die von den Proben des nämlichen Versuches abfiltrierte klare Lösung eine mit den früheren Werten übereinstimmende Wasserstoffzahl (C_H) aufwies."

Durch mehrmaliges Mischen der Bodenpaste 1 und 3 mit der zugehörigen klar filtrierten Bodenlösung fanden sich wiederum die früher erhaltenen Suspensions-p_H-Zahlen:

p_H der Suspension des Bodens Nr. 1	p_H der Suspension des Bodens Nr. 3
7,73	4,85

Die gute Reproduzierbarkeit dieses sonderbaren Suspensionseffektes bewog H. Kappen, den Schluß zu ziehen: Die Erhöhung der Wasserstoffzahl (C_H) in der Aufschlämmung gegenüber der Lösung bei Boden Nr. 3 muß also auf die Gegenwart der festen Substanz zurückzuführen sein.

Ein Jahr später, 1917, berichtete der gleiche Verfasser[3]) über eine neue Beobachtung an kolloiden Humusstoffen. Aus einer dunklen Humuslösung wurden nach der Methode von R. Marc die kolloiden Anteile durch $BaSO_4$ entfernt. Mit der Entfernung dieser sauren Kolloidstoffe nimmt die Acidität der Lösungen ab. Die mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen Zahlen waren:

	Ursprüngliche Humuslösung	Erstes Filtrat. Der Großteil der Kolloide entfernt	Zweites Filtrat. Das $BaSO_4$ adsorbiert nicht mehr so energisch
C_H:	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Org. Stoffe in 100 cm³	79 mg	25 mg	44 mg

In ihrer Arbeit[4]) wiesen Harald R. Christensen und S. Tovborg-Jensen im Jahre 1924 mit aller Deutlichkeit nach, daß die elektrometrischen Meßergebnisse in Bodensuspensionen sich bisweilen sehr stark von denen der ent-

[3]) H. Kappen, ebenda 89, 39—80 [1917].

[4]) H. R. Christensen u. S. Tovborg-Jensen, Mitt. Int. bodenkundl. Ges. 14, 1—26 [1924].

sprechenden Filtrate unterscheiden. Aus den Zahlenangaben dieser Arbeit ist ferner ersichtlich, daß in der Mehrzahl aller Fälle bei sauer reagierenden Böden die Messung in der Suspension saurere p_H-Werte liefert als im entsprechenden Filtrat, daß aber im Gegenteil bei sehr vielen alkalischen Böden die Alkalität bei Gegenwart der dispersen Phase erhöht erscheint gegenüber der Reaktion des damit gesättigten Dispersionsmittels.

Aus der Fülle ihrer Messungen seien hier nur einige wenige angeführt, bei denen sowohl mit der Wasserstoffelektrode, wie auch mit der Biilmannschen Chinhydronmethode die p_H-Werte der Suspensionen wie auch der entsprechenden Filtrate ermittelt wurden.

	Suspension		Filtrat
	H_2-Elektrode	Chinhydron-El.	Chinhydron-Elektrode
Alkalische Böden	8,04 7,88 7,63 7,26	8,12 7,82 7,56 7,34	7,35 7,31 7,10 6,81
Saure Böden	5,50 5,59	5,62 5,59	5,74 5,70

Christensen und Tovborg-Jensen schreiben zu ihren Versuchen (S. 19): Die Reaktionszahlen (p_H) der über dem Boden befindlichen annähernd klaren Flüssigkeiten sind wesentlich niedriger als die der ursprünglichen Aufschlämmungen (für alkalische Böden). Bei wiederholter Aufschlämmung finden sich wieder die für die Bodensuspensionen charakteristischen Werte.

H. Kappen wies gemeinsam mit R. W. Beling[5]) 1926 anläßlich einer Untersuchung über die Chinhydronelektrode und die Beziehungen ihrer Resultate zu den Aciditätsformen der Böden nach, daß bei sauren Böden mit steigendem Verhältnis Boden/Wasser eine Erhöhung der Acidität einhergeht.

Zusammen mit S. Tovborg-Jensen zeigte auch E. Biilmann[6]), daß zwischen dem angewandten Mischungs-

[5]) H. Kappen u. R. W. Beling, Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde 6, 1—26 [1926].

[6]) E. Biilmann u. S. Tovborg-Jensen, Verhandl. d. II. Kommission d. Intern. Bodenk. Ges. Groningen, Teil B, 1927, 236 bis 276.

verhältnis Boden/Wasser und der elektrometrisch ermittelten Reaktion der Suspension ein Zusammenhang besteht: bei Gegenwart saurer Böden steigt die Wasserstoffionenkonzentration mit steigendem Boden-Wasser-Verhältnis. Liegen hingegen alkalisch reagierende Böden vor, so zeigt sich das umgekehrte Verhalten: mit steigender Suspensionskonzentration steigt die Alkalität des Systems.

Den gleichen Effekt beobachteten D. J. Hissink und J. van der Spek[7]), Ch. Brioux und J. Pien[8]), H. Pierre[9]), K. Nehring[10]), H. Niklas und A. Hook[11]), J. Hudig und W. Sturm[12]), N. M. Comber[13]), ferner A. Teräsvuori[14]).

N. A. Clark und E. R. Collins[15]) beobachteten, daß die Differenz zwischen den p_H-Werten von Suspension und gesättigtem Lösungsmittel um so größer wird, je feiner die Bodenprobe ist.

R. Bradfield[16]) schreibt auf Grund seiner Versuche mit amerikanischen Tonen und Bentoniten diesen hochdispersen Phasen echten Säurecharakter zu; denn mit steigendem Ton- oder Betonitgehalt steigt die Acidität seiner Systeme qualitativ genau gleich, wie man es z. B. bei der Konzentrierung schwacher echter Säuren beobachten kann. Durch allmähliche Steigerung des Betonitgehaltes seiner Suspensionen findet er mit der Wasserstoffelektrode ein Ansteigen der Acidität der Systeme von p_H 7,4 bis auf p_H 4.

Einen sehr wertvollen Beitrag zur Deutung dieses oft beobachteten Suspensionseffektes steuerten F. E. Rice und

7) D. J. Hissink u. J. van der Spek, Chem. Weekbl. 22, 500 [1925].

8) Ch. Brioux u. J. Pien, Compt. rend. Acad. Sciences 181, 146 [1925].

9) H. Pierre: Soil Science 20, 285 [1925].

10) K. Nehring, Landwirtschl. Vers.-Stat. 105, 231—240 [1927].

11) H. Niklas u. A. Hook, Landwirtschl. Vers.-Stat. 104, 93—102 [1926].

12) J. Hudig u. W. Sturm, Versl. v. Landbouwkund. Onderzoek d. Rijksl 23 [1919].

13) N. M. Comber, Verhandl. d. II. Komm. d. Int. Bodenk. Ges., Groningen, Vol. A, 1926, 43—44.

14) A. Teräsvuori, Über die Bodenacidität, Helsinki 1930.

15) N. A. Clark u. E. R. Collins, Soil Science, Vol. 24, 453—463 [1927].

16) R. Bradfield, Journ. physical. Chem. 28, 170—175 [1924].

S. Osugi[17]) durch ihre schönen Experimentalarbeiten bei. Diese beiden Autoren zeigten einwandfrei, daß 1. die dispergierten festen Bodenteilchen gemäß ihrer Suspensionskonzentration die Rohrzuckerinversion beschleunigen; 2. das inversionsbeschleunigende Agens durch wiederholte Extraktion nicht vom Boden entfernt werden kann. Rice und Osugi folgern aus ihren Versuchen, daß die Inversionsbeschleunigung bei Gegenwart der dispersen Phase durch Wasserstoffionen bedingt ist, die sich an der Oberfläche der Bodenteilchen befinden. Der feste Bestandteil selbst invertiert den Rohrzucker, nicht etwa der schwerlösliche Anteil einer im Bodenteilchen sich vorfindenden Säure; denn, so folgern die Genannten weiter, in diesem Falle dürfte durch eine Steigerung der Suspensionskonzentration keine Erhöhung der Inversionsgeschwindigkeit beobachtet werden, da schon bei kleinen Bodenmengen das Lösungsmittel gesättigt sein müßte.

Mit der Absicht, diese merkwürdigen Befunde an einfacheren, besser definierten Systemen, als es Böden sind, zu untersuchen, wurden von uns[18]) verschiedene Kolloidsysteme aus-

Tabelle 1.

Die Allgemeinheit des Suspensionseffektes.

a) Elektrometrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in der Suspension (C_H') und im Dispersionsmittel (C_H^0).

System	C_H' in Suspension	C_H^0 im Dispersionsmittel	p_H'	p_H^0
H^+ Permutit . . .	$53{,}7 \cdot 10^{-6}$	$21{,}9 \cdot 10^{-6}$	4,27	4,63
H^+ Ton	$33{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	4,47	5,64
Palmitinsäure . .	$31{,}6 \cdot 10^{-6}$	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	4,50	5,11
Raffo-Schwefel . .	$50{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	4,30	5,48
$CaHPO_4$	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	6,21	6,53
$Al(OH)_3$ (positiv) .	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	5,11	5,82
Podsol A_2 . . .	$29{,}3 \cdot 10^{-6}$	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	4,53	5,33
Braunerde	$11{,}0 \cdot 10^{-8}$	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$	4,96	7,51

[17]) F. E. Rice u. S. Osugi, Soil Science, 5, 333—358 [1918]. S. Osugi, Ber. Ohara-Inst. landwirtschaftl. Forsch., 1, Heft 5, 579—597 [1920].

[18]) G. Wiegner, Kolloid-Ztschr., 51, Heft 1, 49—60 [1930]. G. Wiegner u. H. Pallmann, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A, 16, Heft 1—2, 1—57 [1930]; Verh. d. II. Komm. d. Int. Bodenk. Ges. Budapest, Teil B, 1929, 92—144. H. Pallmann, Kolloidchem. Beih., 30, Heft 8—12, 334—405 [1930].

Tabelle 2.
b) Elektrometrische Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration aus den Wasserstoffionen in der Suspension (C_{OH}') und im Dispersionsmittel C_{OH}^0.

System	C_{OH}' in Suspension	C_{OH}^0 im Dispersionsmittel	p_{OH}'	p_{OH}^0
Ca-Permutit . . .	$4{,}47 \cdot 10^{-6}$	$0{,}87 \cdot 10^{-7}$	5,35	6,06
$Ca_3(PO_4)_2$	$41{,}70 \cdot 10^{-7}$	$5{,}50 \cdot 10^{-6}$	5,38	6,26
Olivenöl-Natronlauge . .	$9{,}56 \cdot 10^{-7}$	$1{,}48 \cdot 10^{-7}$	6,02	6,83
Casein	$3{,}89 \cdot 10^{-7}$	$2{,}63 \cdot 10^{-7}$	6,41	6,58
$Fe(OH)_3$ negativ .	$3{,}71 \cdot 10^{-6}$	$2{,}14 \cdot 10^{-6}$	5,43	5,67
$Al(OH)_3$ negativ .	$7{,}59 \cdot 10^{-6}$	$2{,}24 \cdot 10^{-6}$	5,12	5,65
Kalkboden	$3{,}81 \cdot 10^{-7}$	$2{,}24 \cdot 10^{-7}$	6,42	6,65

gemessen. Es stellte sich heraus, daß diese Erscheinungen sich nicht nur am System Boden/Wasser feststellen lassen, sondern daß sie eine Eigentümlichkeit der meisten Kolloidsysteme sind.

b) Die Allgemeinheit des Suspensionseffektes. Die vorstehende tabellarische Zusammenstellung 1 gibt für die verschiedenen untersuchten Systeme die Wasserstoffionenkonzentration der Dispersionsmittel C_H^0 und ihrer Suspensionen C_H' an.

Bei den angeführten Kolloidsystemen handelt es sich durchwegs um mittel- bis hochdisperse Systeme. Ihre Gewichtskonzentration ist verschieden und bewegt sich in der Regel unter 1 g je 100 cm³.

c) Die Reaktion des Ultrafiltrates in Abhängigkeit von der Suspensionskonzentration. Betrachtet man das mit der dispersen Phase im Gleichgewicht stehende Dispersionsmittel als eine an disperser Phase gesättigte Lösung, so ist zu erwarten, daß die Eigenschaften des Dispersionsmittels unabhängig von der Konzentration der dispergierten Teilchen sind. Die wahre Wasserstoffionenkonzentration des Dispersionsmittels sollte also bei verschiedenen Suspensionskonzentrationen konstant bleiben. Eine nähere Untersuchung schien aber angesichts der mannigfachen Ausnahmeerscheinungen der kolloiden Systeme angebracht zu sein; hier sei nur an den Suspensionseffekt oder

an die Bodenkörperregel Wo. Ostwalds und seiner Mitarbeiter erinnert.

Für diese Untersuchung wurde das Palmitinsäuresol herangezogen. Die Herstellung dieses Sols wird in einem der folgenden Abschnitte besprochen werden. Sechs verschiedene Proben mit gesetzmäßig variierten Suspensionskonzentrationen wurden ultrafiltriert und elektrometrisch ausgemessen.

Tabelle 3.
Die $C_H{}^0$-Werte sind unabhängig von der relativen Suspensionskonzentration des Palmitinsäure-Hydrosols.

Relativkonzentration x	C_H'	$C_H{}^0$	
100,0	$20,4 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	Mittelwert von $C_H{}^0$ $= 2,14 \cdot 10^{-6}$
75,0	$13,8 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	
50,0	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	
25,0	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,99 \cdot 10^{-6}$	
10,0	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	

Das in der Tabelle 3 dargestellte Ergebnis zeigt, daß das reine Dispersionsmittel unabhängig von der Konzentration der dispersen Phase eine konstante Reaktion aufweist.

Die gleiche Unabhängigkeit der Ultrafiltratreaktion konnte auch beim elektrodialysierten Ton beobachtet werden.

d) Dispersität und Suspensionseffekt. Die bisherigen Versuche zeigten, daß durch die Gegenwart einer sauren oder alkalischen dispersen Phase die elektromotorische Kraft einer Wasserstoffionenkonzentrationskette weitgehend verändert wird. Diese Beeinflussung steht in gesetzmäßiger Abhängigkeit von den in der Volumeneinheit befindlichen Teilchenzahlen. Eine bestimmte Gewichtsmenge einer Substanz wird je nach ihrer Dispersität größere oder kleinere Teilchenzahlen aufweisen können; der Suspensionseffekt wird also mit steigender Dispersität zunehmen. Je größer der Dispersitätsgrad ein und derselben Substanz ist, um so mehr Teilchen werden in der Volumeneinheit sein, um so größer ist die betreffende Relativkonzentration. Nachstehende Versuche zeigen den großen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Stärke des Suspensionseffektes.

Englischer elektrodialysierter Ton wurde in doppelt destilliertem Wasser suspendiert. Nach mehrstündigem Stehenlassen in einem Sedimentierrohr wurden die feinsten Tonfraktionen durch sorgfältiges Abhebern von den gröberen Anteilen getrennt. Die Gewichtskonzentration wurde nun bei beiden Fraktionen gleich eingestellt, 100 cm³ enthielten 0,085 g Wasserstoffton. Der Teilchendurchmesser der groben Fraktion wurde aus der Sedimentationsgeschwindigkeit zu etwa 50 μ bestimmt, während die feinere Fraktion Teilchendurchmesser (ultramikroskopisch bestimmt) von 200 $\mu\mu$ aufwies. In 100 cm³ der gröberen Tonsuspension fanden sich demnach $5 . 10^5$ Teilchen, in der feiner dispersen Fraktion dagegen etwa $7{,}7 . 10^{12}$ Ultramikronen.

I. Tonsuspension mit groben Teilchen:
C_H' in Süspension $= 6{,}61 \cdot 10^{-6}$, $p_H' = 5{,}18$
C_H^0 des Dispersionsmittels $= 3{,}10 \cdot 10^{-6}$, $p_H^0 = 5{,}51$

II. Tonsuspension mit feindispersen Teilchen:
C_H' in Suspension $= 25{,}1 \cdot 10^{-6}$, $p_H' = 4{,}60$
C_H^0 des Dispersionsmittels $= 3{,}10 \cdot 10^{-6}$, $p_H^0 = 5{,}51$

Auch bei dem untersuchten Wolframtrioxyd fand man die gleiche Erscheinung. Es wurden zwei verschieden alte Sole gleicher Provenienz untersucht. Das erste System, 1½ Tage nach seiner Herstellung gemessen, war ziemlich hochdispers. Das zweite Sol wurde erst nach 8 Tagen gemessen; solange gealtert wüchsen die ursprünglich kleinen Ultramikronen zu schnell sedimentierenden Teilchen an. Die vollständige Sedimentation dieses Sols benötigte kaum eine Stunde.

I. Frisch gemessenes Sol, 1,5 Tage alt, ziemlich hochdispers:
C_H' der Suspension $= 1{,}86 \cdot 10^{-4}$, $p_H' = 3{,}74$
C_H^0 des Dispersionsmittels $= 0{,}96 \cdot 10^{-4}$, $p_H^0 = 4{,}02$

II. Gealtertes, grobdisperses Sol gleicher Gewichtskonzentration:
C_H' der Suspension $= 1{,}52 \cdot 10^{-4}$, $p_H' = 3{,}83$
C_H^0 des Dispersionsmittels $= 1{,}30 \cdot 10^{-4}$, $p_H^0 = 3{,}89$

Der ohnehin schon kleine Suspensionseffekt dieser kristallinen dispersen Phase wurde durch Altern- und Gröber-

werden der Teilchen fast völlig aufgehoben. Der Effekt scheint ausschließlich eine Eigenschaft mehr oder weniger hochdisperser Kolloidsysteme zu sein. Große Teilchenzahl, verbunden mit sehr großer Oberflächenentwicklung, scheinen Vorbedingungen für sein praktisch beobachtbares Auftreten zu sein. Stark grobdisperse Systeme beeinflussen die Meßresultate nicht mehr; in diesen Systemen haben wir wiederum die typischen Bodenkörper der physikalischen Chemie vor uns.

e) Zusammenhang zwischen Suspensionseffekt und Suspensionskonzentration. Bei den folgenden Versuchen wurde immer eine bestimmte Menge konzentriertes Sol mit bestimmten Quantitäten seines Ultrafiltrates verdünnt. Das Ultrafiltrat stellt die gesättigte Lösung der dispersen Phase vor. Auf diese Weise wurde gewährleistet, daß beim Verdünnen des Ursprungssols keine Störung der Meßresultate durch Lösungsvorgänge bzw. Adsorptionsverschiebung eintreten konnte.

Immer wurde mit Relativkonzentrationen gerechnet: dem unverdünnten Ausgangssol schrieb man die Relativkonzentration 100 zu ($x = 100$), dem reinen Dispersionsmittel eine solche von Null ($x = 0$). Durch allmähliches Verdünnen des konzentrierten Ausgangssols gelangte man zu Relativkonzentrationen zwischen 100 und Null. Zwecks Erhaltung reiner Dispersionsmittel wurde das Ausgangssystem mit dem Zsigmondyschen Ultrafiltrationsapparat unter Verwendung von Membranfiltern mittlerer Feinheit filtriert. Die längere Zeit mit doppelt destilliertem Wasser gereinigten Membranfilter ergaben sehr gute Ultrafiltrate. Die Wasserstoffionenkonzentration zeigte höchstens in den ersten abfiltrierten Anteilen eine leichte Inkonstanz, das Filtrat nahm dann aber sehr bald konstante p_H-Werte an. Größerer Sicherheit halber wurden die ersten durch das Filter gehenden Anteile verworfen.

1. Saure Suspensionen.

Elektrodialysierter Wasserstoffton. Hochdisperser englischen Ton wurde durch Elektrolyse völlig entbast. Die erhaltene Wasserstofftonsuspension war sehr stabil und sedimentierte äußerst langsam. Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit und durch ultramikroskopische Bestimmung wurde der mittlere Teilchendurchmesser zu ungefähr 150 $\mu\mu$ bestimmt. In 100 cm^3 dieses Sols waren 0,218 g Ton enthalten.

Tabelle 4.
Elektrodialysierter Wasserstoffton.
$C_H' = 1{,}35 \cdot 10^{-6} + 3{,}34 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
100,0	$33{,}9 \cdot 10^{-6}$	$34{,}8 \cdot 10^{-6}$	4,47	4,46
66,6	$25{,}1 \cdot 10^{-6}$	$25{,}6 \cdot 10^{-6}$	4,60	4,59
50,0	$19{,}1 \cdot 10^{-6}$	$18{,}0 \cdot 10^{-6}$	4,72	4,74
37,8	$13{,}8 \cdot 10^{-6}$	$13{,}9 \cdot 10^{-6}$	4,86	4,86
33,3	$11{,}8 \cdot 10^{-6}$	$12{,}5 \cdot 10^{-6}$	4,93	4,90
28,2	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$	$10{,}7 \cdot 10^{-6}$	5,02	4,97
18,2	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$	5,20	5,13
9,7	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	5,31	5,34
0,0	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	5,64	5,85

Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, besteht zwischen der Suspensionskonzentration x und der scheinbaren Wasserstoffionenkonzentration C_H' der Suspension eine lineare Abhängigkeit. Diese lineare Beziehung wird durch die einfache Gleichung dargestellt:

$$C_H' = C_H^0 + K.x$$

wobei bedeuten: C_H' die scheinbare Wasserstoffionenkonzentration der Suspension, C_H^0 die wahre Wasserstoffionenkonzentration des Dispersionsmittels, K eine Proportionalitätskonstante und x die Relativkonzentration der Suspension. Die Berechnung von K und C_H^0 wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen. Die Konstante K berechnet sich nach dieser Methode durch folgende Gleichung, falls die Fehler von x klein gegenüber den Fehlern von C_H' sind:

$$K = \frac{\Sigma(x \cdot C_H') - n \cdot \overline{x} \cdot \overline{C_H'}}{\Sigma(x^2) - n \cdot (\overline{x})^2}.$$

C_H^0 wird aus dem arithmetischen Mittel von C_H' und x berechnet gemäß der Gleichung:

$$C_H^0 = \overline{C_H'} - K \cdot \overline{x}.$$

In diesen beiden Gleichungen bedeuten $\overline{x}$ und $\overline{C_H'}$ die jeweiligen arithmetischen Mittel und n die Zahl der Beobachtungen.

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist meistens zufriedenstellend.

Palmitinsäuresol. Das Palmitinsäuresol wurde durch Eintropfen einer alkoholischen Lösung von Palmitinsäure in kochendes, doppelt destilliertes Wasser hergestellt. Der Alkohol wurde sorgfältig weggedampft. Durch Kochen des Palmitinsäuresols gelingt es, eine ziemlich stabile, stark opaleszente Palmitinsäuresuspension herzustellen.

Tabelle 5.
Palmitinsäuresol
$C_H' = 1{,}34 \cdot 10^{-6} + 1{,}77 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
100,0	$20{,}40 \cdot 10^{-6}$	$19{,}04 \cdot 10^{-6}$	4,69	4,72
75,0	$13{,}80 \cdot 10^{-6}$	$14{,}66 \cdot 10^{-6}$	4,86	4,83
50,0	$9{,}56 \cdot 10^{-6}$	$10{,}22 \cdot 10^{-6}$	5,02	4,99
40,0	$7{,}95 \cdot 10^{-6}$	$8{,}44 \cdot 10^{-6}$	5,10	5,07
25,0	$4{,}90 \cdot 10^{-6}$	$5{,}78 \cdot 10^{-6}$	5,31	5,24
10,0	$3{,}95 \cdot 10^{-6}$	$3{,}12 \cdot 10^{-6}$	5,40	5,51
0,0	$2{,}07 \cdot 10^{-6}$	$1{,}34 \cdot 10^{-6}$	5,68	5,87

Wasserstoffhumus. Die Humussuspension wurde aus Fichtenrohhumus durch Peptisation mit Natronlauge und nachfolgende Koagulation mit Salzsäure gewonnen. Der Niederschlag wurde bis zu fast völliger Chlorfreiheit ausgewaschen. Durch starkes Zentrifugieren konnte auf diese Weise eine etwas gröber disperse Wasserstoffhumussuspension durch Aufschütteln des Niederschlages in Wasser gewonnen werden.

Tabelle 6.
Wasserstoffhumussuspension.
$C_H' = 2{,}64 \cdot 10^{-5} + 6{,}57 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
100,0	$8{,}92 \cdot 10^{-5}$	$9{,}21 \cdot 10^{-5}$	4,05	4,04
75,0	$7{,}95 \cdot 10^{-5}$	$7{,}56 \cdot 10^{-5}$	4,10	4,12
60,0	$6{,}77 \cdot 10^{-5}$	$6{,}58 \cdot 10^{-5}$	4,17	4,18
42,3	$5{,}13 \cdot 10^{-5}$	$5{,}42 \cdot 10^{-5}$	4,29	4,27
0,0	$2{,}63 \cdot 10^{-5}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$	4,58	4,58

Schwach saurer Ackerboden. Die durch ein Haarsieb getriebene Bodenprobe wurde während 24 Stunden mit destilliertem Wasser geschüttelt. Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß ein Boden je nach dem angewandten Verhältnis von Boden zu Wasser bei der elektrometrischen Messung als sehr schwach sauer, neutral oder sogar alkalisch reagierend beurteilt werden kann.

Tabelle 7.

Schwach saure Feinerdeprobe von Braunerde.

$C_H' = 3{,}03 \cdot 10^{-8} + 7{,}912 \cdot 10^{-10} \cdot x.$

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
100,0	$11{,}00 \cdot 10^{-8}$	$10{,}94 \cdot 10^{-8}$	6,96	6,96
66,7	$8{,}14 \cdot 10^{-8}$	$8{,}30 \cdot 10^{-8}$	7,09	7,08
33,3	$5{,}89 \cdot 10^{-8}$	$5{,}07 \cdot 10^{-8}$	7,23	7,29
22,2	$4{,}79 \cdot 10^{-8}$	$4{,}79 \cdot 10^{-8}$	7,32	7,32
16,7	$4{,}37 \cdot 10^{-8}$	$4{,}35 \cdot 10^{-8}$	7,36	7,36
13,3	$3{,}89 \cdot 10^{-8}$	$4{,}08 \cdot 10^{-8}$	7,41	7,39
0,0	$3{,}09 \cdot 10^{-8}$	$3{,}03 \cdot 10^{-8}$	7,51	7,52

Wolframtrioxydsol. Das Sol wurde nach dem Lottermoserschen Verfahren hergestellt. Durch wiederholtes Aufschlämmen und Abzentrifugieren des gallertigen Niederschlages bis zur Chlorfreiheit des Waschwassers erhält man schließlich eine ziemlich reine Wolframtrioxydsuspension. Bei der Peptisation des reinen Niederschlages entsteht nach H. Zocher und K. Jacobsohn[19]) offenbar zuerst eine

Tabelle 8.

Wolframtrioxyd-Suspension.

$C_H' = 0{,}90 \cdot 10^{-4} + 9{,}04 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
100,0	$1{,}86 \cdot 10^{-4}$	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$	3,73	3,74
75,0	$1{,}58 \cdot 10^{-4}$	$1{,}57 \cdot 10^{-4}$	3,80	3,80
60,0	$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	3,85	3,84
50,0	$1{,}29 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	3,89	3,87
43,0	$1{,}24 \cdot 10^{-4}$	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	3,91	3,89
0,0	$1{,}96 \cdot 10^{-4}$	$0{,}90 \cdot 10^{-4}$	4,02	4,05

[19]). H. Zocher u. K. Jacobsohn, Kolloidchem. Beih. 28. Heft 6, 189 [1929].

instabile, optisch isotrope Teilchenmodifikation mit größerer Löslichkeit. Diese Modifikation geht in Lösung, und es bilden sich Keime einer stabileren Modifikation, an denen das Sol auskristallisiert.

Podsolboden: A_2-Horizont. Die feinsten Anteile des humus- und eisenarmen A_2-Horizontes wurden 24 Stunden mit destilliertem Wasser geschüttelt. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist in diesem Falle nicht allzu gut. Immerhin kann auch hier angenäherte Linearität beobachtet werden.

Tabelle 9.
A_2-Horizont eines Podsols.
$C_H' = 0{,}90 \cdot 10^{-4} + 9{,}04 \cdot 10^{-7} \cdot x$.

Relativ-konzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
100,0	$29{,}3 \cdot 10^{-6}$	$30{,}9 \cdot 10^{-6}$	4,53	4,51
50,0	$20{,}7 \cdot 10^{-6}$	$18{,}8 \cdot 10^{-6}$	4,68	4,73
29,5	$15{,}8 \cdot 10^{-6}$	$13{,}8 \cdot 10^{-6}$	4,80	4,86
20,0	$12{,}3 \cdot 10^{-6}$	$11{,}5 \cdot 10^{-6}$	4,91	4,94
10,0	$8{,}0 \cdot 10^{-6}$	$9{,}1 \cdot 10^{-6}$	5,10	5,04
0,0	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	5,33	5,17

2. Alkalische Suspensionen.

Beim Studium der Bodenacidität wird, wie schon oben gesagt, sehr häufig einer Steigerung der Alkalität durch die Gegenwart alkalischer Bodenteilchen beobachtet. Das Dispersionsmittel ist weniger alkalisch als die Suspension.

Calcium-Permutit-Suspension. Reiner Calcium-Permutit wurde durch mehrwöchiges Behandeln von sogenanntem Calcium-Rohpermutit mit konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen hergestellt, und darauf bis zur Chlorfreiheit mit Wasser ausgewaschen. Nur die feinsten Anteile wurden durch sorgfältiges Abhebern einer aufgeschlämmten Probe zur Untersuchung herangezogen.

Wie die Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Werte in Tabelle 10 zeigt, besteht auch bei den alkalischen Systemen zwischen der Suspensionskonzentration und den zugehörigen C_{OH}'-Werten die lineare Beziehung:

$$C_{OH}' = C_{OH}^0 + K \cdot x.$$

Tabelle 10.
Ca-Permutit.
$C_{OH'} = 0{,}93 \cdot 10^{-6} + 3{,}12 \cdot 10^{-8} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	$C_{OH'}$ beob.	$C_{OH'}$ ber.	$p_{OH'}$ beob.	$p_{OH'}$ ber.
100,0	$4{,}47 \cdot 10^{-6}$	$4{,}05 \cdot 10^{-6}$	5,35	5,39
75,0	$3{,}47 \cdot 10^{-6}$	$3{,}27 \cdot 10^{-6}$	5,46	5,49
55,6	$2{,}24 \cdot 10^{-6}$	$2{,}66 \cdot 10^{-6}$	5,65	5,58
38,5	$1{,}99 \cdot 10^{-6}$	$2{,}16 \cdot 10^{-6}$	5,70	5,67
0,0	$0{,}87 \cdot 10^{-6}$	$0{,}93 \cdot 10^{-6}$	6,06	6,03

Olivenöl-Natronlauge-Emulsion. Etwa 1 cm^3 reinstes Olivenöl wurde mit möglichst wenig Natronlauge emulgiert. Die Emulsionskonzentration variierte man durch Verdünnen einer vorgelegten Menge der Olivenöl-Natronlauge-Emulsion mit ihrem Ultrafiltrat.

Tabelle 11.
Olivenöl-Natronlauge-Emulsion.
$C_{OH'} = 0{,}42 \cdot 10^{-7} + 7{,}78 \cdot 10^{-9} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	$C_{OH'}$ beob.	$C_{OH'}$ ber.	$p_{OH'}$ beob.	$p_{OH'}$ beob.
100,0	$9{,}56 \cdot 10^{-7}$	$8{,}20 \cdot 10^{-7}$	6,02	6,09
66,6	$4{,}68 \cdot 10^{-7}$	$5{,}60 \cdot 10^{-7}$	6,33	6,25
48,8	$2{,}69 \cdot 10^{-7}$	$4{,}21 \cdot 10^{-7}$	6,57	6,38
0,0	$1{,}48 \cdot 10^{-7}$	$0{,}42 \cdot 10^{-7}$	6,83	7,38

Zernezer Kalkboden. Der durch ein Haarsieb getriebene Boden wurde 24 Stunden im Wasser suspendiert.

Tabelle 12.
Zernezer Kalkboden.
$C_{OH'} = 2{,}68 \cdot 10^{-7} + 1{,}32 \cdot 10^{-9} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	$C_{OH'}$ beob.	$C_{OH'}$ ber.	$p_{OH'}$ beob.	$p_{OH'}$ ber.
100,0	$3{,}81 \cdot 10^{-7}$	$4{,}00 \cdot 10^{-7}$	6,42	6,40
40,0	$3{,}47 \cdot 10^{-7}$	$3{,}21 \cdot 10^{-7}$	6,46	6,49
33,3	$3{,}31 \cdot 10^{-7}$	$3{,}12 \cdot 10^{-7}$	6,48	6,51
20,0	$3{,}16 \cdot 10^{-7}$	$2{,}95 \cdot 10^{-7}$	6,50	6,53
0,0	$2{,}24 \cdot 10^{-7}$	$2{,}68 \cdot 10^{-7}$	6,65	6,57

f) Suspensionseffekt bei hohen Suspensionskonzentrationen. Die scheinbare Wasserstoffionenkonzentration einer mäßig konzentrierten Suspension ist in erster Annäherung direkt proportional der Suspensionskonzentration. Konzentriert man hingegen die Suspensionen immer mehr, so tritt ganz allgemein ein Abweichen der C_H'-Werte von der direkten Proportionalität auf. Jeder erneute Zusatz an disperser Phase wirkt nicht mehr mit der ursprünglich ihm zukommenden Intensität, sondern nur noch mit einem gewissen Bruchteil. Dieser Bruchteil wird mit zunehmender Konzentrierung des Sols immer kleiner.

Elektrodialysierter Wasserstoffton. Es handelt sich um den bei den früheren Versuchen schon beschriebenen Ton. Die Suspensionskonzentration änderte man bei diesem Versuche durch Verdünnen der Wasserstofftonpaste mit eigenem Ultrafiltrat; das Gemisch wurde dann gut durchgeschüttelt.

Tabelle 13.
Elektrodialysierter englischer Ton bei hohen Suspensionskonzentrationen.
$C_H' = 1{,}35 \cdot 10^{-6} + 3{,}34 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	Depression von C_H' beob. in Prozent von C_H' ber.
50	$19{,}1 \cdot 10^{-6}$	$18{,}0 \cdot 10^{-6}$	—
100	$33{,}9 \cdot 10^{-6}$	$34{,}7 \cdot 10^{-6}$	—
200	$68{,}9 \cdot 10^{-6}$	$68{,}2 \cdot 10^{-6}$	—
400	$108{,}2 \cdot 10^{-6}$	$133{,}9 \cdot 10^{-6}$	19,2
800	$144{,}6 \cdot 10^{-6}$	$268{,}6 \cdot 10^{-6}$	47,6
Paste	$152{,}4 \cdot 10^{-6}$	$914{,}0 \cdot 10^{-6}$	83,3

Die vierte Kolonne gibt ein Maß für die Abschwächung des Suspensionseffektes bei sehr hohen Suspensionskonzentrationen.

Palmitinsäuresol. In das im ersten Versuch erwähnte Sol wurden nacheinander neue Portionen von alkoholischer Palmitinsäurelösung gegeben. Man achtete auf sorgfältiges Wegdestillieren des Alkohols. Bei einer Palmitinsäurekonzentration, entsprechend einem $x = 800$, wurde das System instabil und koagulierte in groben Flocken. Die Koagulation setzte einem weiteren Steigen der Relativkonzentration eine Grenze.

Tabelle 14.
Palmitinsäuresol bei hohen Suspensionskonzentrationen.
$C_H' = 1{,}34 . 10^{-6} + 1{,}77 . 10^{-7} . x.$

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	Depression von C_H' beob. in Prozent von C_H' ber.
75	$13{,}8 \cdot 10^{-6}$	$14{,}7 \cdot 10^{-6}$	—
100	$20{,}4 \cdot 10^{-6}$	$19{,}1 \cdot 10^{-6}$	—
200	$34{,}6 \cdot 10^{-6}$	$35{,}4 \cdot 10^{-6}$	2,2
300	$48{,}2 \cdot 10^{-6}$	$54{,}4 \cdot 10^{-6}$	11,3
400	$66{,}4 \cdot 10^{-6}$	$72{,}1 \cdot 10^{-6}$	21,7
500	$61{,}4 \cdot 10^{-6}$	$89{,}8 \cdot 10^{-6}$	31,7
600	$64{,}6 \cdot 10^{-6}$	$107{,}5 \cdot 10^{-6}$	39,9
700	$68{,}8 \cdot 10^{-6}$	$123{,}9 \cdot 10^{-6}$	44,5

Bentonit (amerikanischer Kolloidton), berechnet nach Versuchen von R. Bradfield[20]), Columbia (Missouri). Bei der Relativkonzentration x = 100 waren in der Suspension 0,8 g Bentonit in 100 cm³ enthalten.

Tabelle 15.
Bentonit-Suspension nach Bradfield.
$C_H' = -0{,}83 . 10^{-5} + 4{,}044 . 10^{-7}$ x.

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	Depression von C_H' beob. in Prozent von C_H' ber.
25,0	$0{,}055 \cdot 10^{-5}$	$0{,}18 \cdot 10^{-5}$	—
50,0	$1{,}38 \cdot 10^{-5}$	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	—
100,0	$3{,}16 \cdot 10^{-5}$	$3{,}22 \cdot 10^{-5}$	—
200,0	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$	$7{,}26 \cdot 10^{-5}$	30,8
400,0	$7{,}08 \cdot 10^{-5}$	$15{,}35 \cdot 10^{-5}$	53,9
800,0	$7{,}95 \cdot 10^{-5}$	$31{,}43 \cdot 10^{-5}$	74,7
1600,0	$9{,}56 \cdot 10^{-5}$	$63{,}88 \cdot 10^{-5}$	85,0

Es handelt sich beim Bentonit um einen sehr hochdispersen, elektrodialysierten, amerikanischen Ton. Die Suspension läßt sich sehr gut bis zu pastenartiger Konsistenz konzentrieren. Koagulationserscheinungen waren also nicht zu befürchten. Die C_H'-Depressionen dürften in diesem Versuch lediglich auf die gegenseitige Beeinflussung der sauren Ultramikronen zurückzuführen sein.

20) L. c., S. 91.

II. Zur Theorie des Suspensionseffektes.

Die sonderbare Erscheinung des Suspensionseffektes steht mit den einfachen Gesetzen der heterogenen Gleichgewichte in Widerspruch. Der Effekt konnte aber von den verschiedensten Autoren beobachtet und nach mannigfaltigen Methoden sicher nachgewiesen werden.

An Deutungsversuchen hat es bisher nicht gefehlt, obwohl sich die meisten Forscher mit der bloßen Tatsache der Erscheinung abgefunden hatten.

Im nachstehenden sollen einige bisherige Erklärungsversuche besprochen und experimentell nachgeprüft werden.

A. Erste Möglichkeit: Der Suspensionseffekt könnte durch Austausch von Ionen oder adsorbierten Säuremolekeln von der suspendierten Phase weg entstehen. Dieser Austausch wäre verursacht durch Chinhydronadsorption, KCl-Wirkung aus dem Heber, Wasserstoffgasverunreinigung oder Zuckeradsorption.

a) Der Suspensionseffekt könnte durch Adsorption von gelöstem Chinhydron an der dispersen Phase und gleichzeitig damit verbundener Verdrängung von adsorbierten Wasserstoffionen oder Säuremolekeln entstehen.

Erster Versuch: mit Wasserstoffton. Eine H-Tonsuspension wurde mit Chinhydron im Überschuß (Merck sches Präparat garantiert rein) versetzt und etwa 1 Stunde lang in der Maschine geschüttelt. In einem Zentrifugenglas (mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 behandelt und eine halbe Stunde ausgedampft) wurde durch den Boden eine Platinelektrode eingeschmolzen. Als Vergleichshalbelement dient die Veibelsche KCl/HCl-Mischung mit dem Werte $p_H = 2{,}03$. Die Suspension wird mit Chinhydron geschüttelt und gemessen: $p_H = 3{,}66$. Diese gleiche Suspension wird zentrifugiert. Zentrifugat: $p_H = 3{,}84$. Das Zentrifugat wird vom Bodenkörper abgegossen und ohne Gegenwart des Bodenkörpers gemessen: $p_H = 3{,}83$. Der zurückbleibende Bodenkörper als annähernd konsistente Paste wird nun mit der eingeschmolzenen Platinelektrode gemessen. Die Paste weist ein p_H von 3,49 auf. Nach längerer Berührung mit dem Agar-

heber und besonders nach dem Rühren der Paste mit dem Heber erniedrigt sich das p_H des Bodenkörpers durch Wasserstoffumtausch gegen K-Ionen des aus dem Heber diffundierten Kaliumchlorids. Kontrollversuche ergaben identische Resultate.

Bei Gegenwart von Chinhydron und disperser Phase beobachtet man eine p_H-Differenz zwischen Suspension und Dispersionsmittel. Ob das Chinhydron eventuell etwas Wasserstoff austauscht, ist aus diesem Versuche nicht zu erkennen. Auf alle Fälle ist klar ersichtlich, daß der Suspensionseffekt bei diesem Ton nicht auf die Adsorption von Chinhydron und dadurch verursachten Wasserstoffaustausch zurückgeführt werden kann.

Zweiter Versuch: mit Wasserstoffkaolin. Der erste Versuch gestattet uns nicht, zu entscheiden, ob durch die Zugabe von Chinhydron Wasserstoffionen bzw. adsorbierte Säuremolekeln vom Bodenkörper weg in die Lösung hinein ausgetauscht wurden oder nicht. Um diese Frage zu entscheiden, werden 7 g Wasserstoffkaolin (gebeutelt) in 100 cm³ doppelt destilliertem Wasser aufgeschlämmt und 4 Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf werden vier Zentrifugengläser mit dieser Suspension gefüllt. In drei Zentrifugengläser wird Chinhydron im Überschuß zugegeben und tüchtig umgerührt. Das vierte Zentrifugenglas bleibt ohne Chinhydron. Nach einstündigem Stehen wird nach nochmaligem guten Durchmischen die Messung durchgeführt.

Suspension	p_H 4,03; 4,02
Zentrifugat der mit Chinhydron gemischten Suspension	p_H 4,32
Zentrifugat der chinhydronfreien Suspension	p_H 4,33
Bodenpaste mit dem Zentrifugat wieder aufgeschüttelt	p_H 4,06

Durch Zusatz von Chinhydron zur Suspension wird das p_H des Dispersionsmittels nicht verändert. Die stark sauren Werte des Dispersionsmittels erklären sich aus dem durch Salzsäureabbau erhaltenen sauren Wasserstoffkaolin. Geringe Spuren von Salzsäure sind vielleicht noch im Lösungsmittel vorhanden.

Dritter Versuch: mit elektrodialysiertem englischen Ton. Englischer elektrodialysierter Ton (nicht völlig basenfrei) wird in dichter Suspension aufgeschlämmt. Durch Konzentrierung der Suspension erreicht man klarere Zentrifugate als bei verdünnteren Systemen. Dieser Ton wird wieder auf vier Zentrifugengläser wie folgt

verteilt: Zu den ersten drei Suspensionsproben gibt man Chinhydron im Überschuß hinzu, die vierte Probe bleibt chinhydronfrei.

Suspension . . . . pH 3,93; 3,91
Zentrifugat der mit Chinhydron gemischten Suspension . pH 4,64
Zentrifugat der chinhydronfreien Suspension . . . . . pH 4,64

Auch bei diesem System wird keine Chinhydronadsorption beobachtet. Die Aciditäten der mit und ohne Chinhydron aufgeschlämmten Proben waren im Zentrifugate identisch.

Vierter Versuch: mit Palmitinsäure. Alkoholische Lösung reiner Palmitinsäure wird in kochendes Wasser eingetropft und etwa 5 Minuten mäßig gekocht. Man lasse langsam abkühlen. Das stark konzentrierte Sol wird auf drei Kolben verteilt. Zu zwei Kolben gibt man Chinhydron im Überschuß hinzu, der dritte Kolben bleibt ohne Chinhydron. Hat die Suspension die Temperatur von 20° angenommen, so wird sie sorgfältig ins Elektrodengefäß eingefüllt und gemessen. Die zwei anderen Kolben (mit und ohne Chinhydron) werden zwecks Koagulation des Sols energisch geschüttelt, wobei die vorher dispergierte Palmitinsäure in groben Flocken koaguliert und ein ziemlich klares Dispersionsmittel erhalten wird.

	Millivolt	pH
Palmitinsäuresuspension	153 156 154 154	4,68
Palmitinsäure mit Chinhydron, davon das annähernd klare Dispersionsmittel gemessen	199 202 201	5,51
Das annähernd klare Dispersionsmittel der Suspension ohne Chinhydron	202 200 201	5,51

In den Versuchen 1 bis 4 wird eindeutig festgestellt, daß die Aciditätserhöhung durch die Gegenwart der dispersen Phase und nicht durch Verdrängung von Wasserstoffionen bzw. adsorbierten Säuren durch Chinhydron verursacht ist.

Herr Prof. Freundlich hatte die Liebenswürdigkeit, uns auf die Tatsache aufmerksam zu machen, daß Chinhydron sehr leicht durch Kohle adsorbiert werden kann. Dadurch verursachte Verdrängungen der an der Kohle eventuell adsorbierten Säuren oder Wasserstoffionen wären denkbar. Eine Nachprüfung der Freundlichschen Auffassung bestätigte diese Annahme.

Fünfter Versuch: mit Carbo anim. pulv. Kahlbaum. 5 g Carbo anim. pulv. werden während 3 Stunden mit 100 cm^3 destilliertem Wasser geschüttelt. Wie in den vorangegangen Versuchen, gab man wiederum zu drei Proben der Kohlesuspension Chinhydron im Überschuß hinzu und maß die p_H-Werte in Suspension und Zentrifugat. Es stellte sich bei diesen Versuchen heraus, daß Chinhydron sehr stark adsorbiert wird. Zu einer vierten Probe der Suspension wurde kein Chinhydron zugegeben, das Zentrifugat dieses Versuches ergab einen um eine p_H-Einheit höheren Wert als bei den Proben mit Chinhydron.

	Suspension p_H	Zentrifugat der mit Chinhydron versetzten Suspension p_H	Zentrifugat der chinhydronfreien Suspension p_H
5 g Kohle je 100 cm^3	4,42 4,46	4,56	5,42
3 g Kohle je 100 cm^3	4,65 4,63	4,68	5,42

Durch Chinhydronzusatz zur Kohlesuspension wird danach das p_H des Zentrifugates sehr stark erniedrigt. Ohne Chinhydronzusatz zur Suspension resultiert eine Wasserstoffionenkonzentration des Zentrifugates, die sehr nahe an die des doppelt destillierten CO_2-haltigen Wassers heranreicht. Bei Verwendung größerer Adsorbensmengen wird durch Chinhydronzusatz die Acidität des Dispersionsmittels erhöht.

Sechster Versuch: mit Carbo anim. pulv. Kahlbaum. Kann durch wiederholtes Auswaschen der Kohle mit gesättigter Chinhydronlösung die disperse Phase „entsäuert“ werden? Ein Glasgoochtiegel mit angeschmolzenem Ansatz (Fassungsvermögen = 100 cm^3) wird sorgfältig

gereinigt und ausgedampft. Zuerst werden etliche Liter doppelt destilliertes Wasser, hierauf etwa 2 l gesättigte Chinhydronlösung durch den Tiegel durchgesaugt. In dieses Goochgefäß werden 5 g Kohle eingewogen und mit etwa 70 cm^3 gesättigter Chinhydronlösung 20 Minuten lang in Suspension gehalten. Nach dieser Zeit wird die Lösung in einen Erlenmeyerkolben abgesaugt und elektrometrisch gemessen. Vor der Messung wird jedes Filtrat neu mit Chinhydron gesättigt.

Tabelle 16.
Verdrängungseffekt des Chinhydrons bei Carbo anim. pulv.

Zahl der Auswaschungen	p_H des Filtrates	Farbe des Filtrates	Zahl der Auswaschungen	p_H des Filtrates	Farbe des Filtrates
1	4,75	wasserklar	11	4,90	gelblich
2	4,75	„	12	4,96	gelb
3	4,73	„	13	4,92	„
4	4,73	„	14	5,03	„
5	4,72	„	15	5,06	„
6	4,72	„	16	5,09	„
7	4,75	sehr schwach	17	5,14	„
8	4,75	gelbstichig	18	5,11	„
9	4,83	gelblich	19	5,34	„
10	4,82	„	20	5,34	„

Das p_H der reinen Chinhydronlösung war 5,35.

Das Filtrat der Kohlesuspension erreicht erst nach ungefähr 20 Auswaschungen mit gesättigter Chinhydronlösung das p_H der reinen Ausgangslösung.

Der mit Chinhydron gesättigten Adsorptionskohle wurde nun mit absolutem Alkohol das adsorbierte Chinhydron entzogen; die Kohle wurde hierauf mit Wasser ausgekocht, um den Alkohol zu vertreiben. Neu suspendiert und mit Chinhydron versetzt ergab sich wiederum eine kleine Aciditätssteigerung des Zentrifugates. Die Aciditätserhöhung dieser gereinigten Kohle war allerdings viel geringer als die der ursprünglichen Probe.

5 g ursprüngliche Kohle je 100 cm^3 + Chinhydron	p_H 4,75
5 g gereinigte Kohle je 100 cm^3 + Chinhydron	p_H 5,15
Reaktion der gesättigten Chinhydronlösung	p_H 5,35

Siebenter Versuch: mit Carbo medicinalis Merck. Warum ändert sich das p_H der Kohlesuspension durch Zusatz von Chinhydron? Zu je 5 g Carbo

med. werden verschiedene Mengen von Chinhydron gegeben und mit Wasser auf 100 cm^3 aufgefüllt. Nach einstündigem Schütteln werden die Suspensionen zentrifugiert, die Zentrifugate vom Bodensatz getrennt und von neuem mit reinem Chinhydron gesättigt. Durch erneute Chinhydronzugabe zu den klaren Zentrifugaten schafft man bei sämtlichen Proben identische Bedingungen. Vergleichende Untersuchungen zeigten, daß Chinhydron die Leitfähigkeit des destillierten kohlensäurehaltigen Wassers nicht merklich ändert. Bei jedem Zentrifugat bestimmte man sowohl den elektrolytischen Widerstand, wie auch das p_H.

Tabelle 17.
Vergleichende elektrometrische und konduktometrische Messungen.

Versuchs-nummer	Gramm Chinhydron je 100 cm^3	p_H	Leitfähigkeit (unkorrigiert)
I	0,61	4,75	$559 \cdot 10^{-4}$
II	0,36	4,82	$535 \cdot 10^{-4}$
III	0,16	4,96	$516 \cdot 10^{-4}$
IV	0,11	5,04	$507 \cdot 10^{-4}$
V	halbgesättigte Chinhydronlösg.	5,18	$464 \cdot 10^{-4}$
VI	0,00	5,51	$\leqq 390 \cdot 10^{-4}$

Parallel mit der Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration des Zentrifugates durch steigenden Chinhydronzusatz beobachtet man eine Zunahme der Leitfähigkeit. Daraus kann man schließen, daß durch die Adsorption des Chinhydrons an der Kohle wirklich eine gewisse Menge Säure verdrängt wurde, wie von Freundlich und seinen Mitarbeitern angegeben wurde.

Es lag nun nahe zu prüfen, ob Humussuspensionen nicht auch denselben Verdrängungseffekt wie Kohle aufweisen würden.

Achter Versuch: mit saurem Podsolhumus. Je 2 g feingesiebter Rohhumus werden im 100-cm^3-Kolben mit 50 cm^3 gesättigter Chinhydronlösung übergossen. Nr. 1 wird lediglich mit doppelt destilliertem Wasser gemischt (50 cm^3). Zu den weiteren mit Chinhydron versetzten Proben werden steigende Mengen festen Chinhydrons gegeben. Alle Kolben werden 8 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt.

Tabelle 18.
Verdrängungsversuch mit Podsol-Humus.

Nr.	g Humus	g Chinhydron je 50 cm^3	p_H des Zentrifugates
I	2,0	0	3,83
II	2,0	Gesättigte Lösung	3,87
III	2,0	„ + 0,1 g fest	3,85
IV	2,0	„ + 0,5 g „	3,85

Das p_H der Suspension ergab sich zu 3,73. Vor jeder Messung wird das blanke Zentrifugat (etwas gelblich gefärbt) mit Chinhydron gesättigt.

Durch steigenden Chinhydronzusatz wird die Reaktion der Zentrifugate nicht verändert. Einen Chinhydron-Säureumtausch konnten wir nicht feststellen. Der Humus zeigt einen kleinen Suspendierungseffekt.

Neunter Versuch: mit saurem Podsol-Humus. Läßt sich durch vorheriges Behandeln des Humus mit Essigsäure ein Verdrängungseffekt mit Chinhydron nachweisen? 10 g der gleichen Humusprobe, die im vorigen Versuch verwendet wurde, wurden dreimal mit je 100 cm^3 drittelnormaler Essigsäure versetzt und 3 Stunden stehengelassen. Durch Titration der Essigsäure ergab sich, daß nach der dritten Behandlung keine Säure mehr durch Humus aufgenommen wird. Der mit Essigsäure behandelte Humus wurde hierauf auf der Nutsche so lange mit destilliertem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr stark sauer reagiert. Hierauf wird mit dem feuchten Humusmaterial folgender Versuch angesetzt:

Tabelle 19.
Verdrängungsversuch des mit Essigsäure behandelten Podsol-Humus.

Nr.	g Humus	g Chinhydron je 50 cm^3	p_H des Zentrifugates
I	5,0	0	3,95
II	5,0	Gesättigte Lösung	3,92
III	5,0	„ + 0,1 g fest	3,88
IV	5,0	„ + 0,5 g „	3,84

Das p_H der Suspension ergab den sauren Wert p_H 3,41.

Mit Essigsäure angesäuerter und wieder ausgewaschener Podsol-Humus zeigt mit Chinhydron einen sehr schwachen,

aber außerhalb der Fehler liegenden Verdrängungseffekt. Der Suspensionseffekt wird gegenüber dem nicht angesäuerten Humus sehr stark erhöht. Die etwas weniger sauren Werte der Zentrifugate erklären sich durch das intensive Auswaschen der sauren Verunreinigungen des Humus.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei einigen Spezialfällen die Suspensionseffekte auf Chinhydronverdrängungserscheinungen zurückgeführt werden können. Dies ist hauptsächlich bei Kohle und angesäuertem Humus der Fall. Bei der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle aber beobachtet man durch Chinhydronzusatz keine Aciditätssteigerung, die auf einen Säureaustausch oder auf einen Chinhydroneintausch zurückzuführen wäre.

b) Der Suspensionseffekt könnte vielleicht durch Ionenumtausch der aus dem elektrolytischen Stromleiter herausdiffundierten Kaliumionen gegen Wasserstoff der suspendierten Teilchen entstehen.

Ch. Brioux und J. Pien loc. cit., S. 91) beobachteten bei der Untersuchung französischer Böden p_H-Differenzen zwischen den Suspensionen und ihren Filtraten. Sie erklären sich den aciditätssteigernden Einfluß der dispergierten Phase durch Wasserstoffaustausch vom Teilchen weg, der durch Spuren von Kaliumchlorid hervorgerufen würde. Das KCl soll durch Diffusion aus dem Agarheber in die Lösung gelangen und mit der festen Phase ins Umtauschgleichgewicht treten. Bleibt der Heber länger als nötig mit der Suspension in Berührung oder begünstigt eine zu wenig konsistente Agargallerte, die außerdem dem Glase des Hebers nicht fest anliegt, die Diffusion, so ist ein solcher Effekt durchaus möglich. Läßt man aber den Heber nur kurze Zeit, die für die Ablesung der Potentiale genügt, in der Suspension stecken, so konnten wir nie einen solchen Umtausch beobachten. Werden außerdem die Heber bei der Messung etwas unterhalb der Elektrodenbasis (1 bis 1½ cm) fixiert, so ist eine Aciditätssteigerung noch weniger zu befürchten. Auch H. Kappen und Christensen glauben, daß bei der kurzen Meßzeit die Kaliumchloriddiffusion bzw. der Umtausch von Kalium gegen Wasserstoff absolut zu vernachlässigen sind. Als beweisende Experimente führen wir alle jene Versuche an, bei denen die Suspension zuerst gemessen, dann zentrifugiert und erst in zweiter Linie

die Wasserstoffionenkonzentration dieser Zentrifugate bestimmt wurde. Wäre ein K-Umtausch gegen H oder Al eingetreten, so hätte die Reaktion des Dispersionsmittels gleich der der Suspension sein müssen. Aber selbst bei dieser Versuchsanordnung war die Suspension stets saurer als das Dispersionsmittel. In allen folgenden Versuchen wurde immer zuerst die Suspension gemessen. Hierauf wurde die zur Messung verwendete Suspension zentrifugiert, und im Zentrifugat wurde elektrometrisch die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt. Wenn ein Umtausch mit dem Kalium aus Kaliumchlorid des Hebers stattgefunden hätte, müßte das Zentrifugat dadurch saurer geworden sein. Darauf wurde ein anderer Teil der Suspension erst zentrifugiert und das Zentrifugat gemessen, ohne daß die Teilchen mit dem Agarheber in Berührung gekommen waren. Hier war keine Gelegenheit zum Umtausch mit dem KCl des Hebers gegeben. Jetzt müßte das Zentrifugat weniger sauer sein als beim ersten Versuch, wo Umtauschmöglichkeit bestand. Aber beide p_H-Werte sind gleich, wie die nächste Tabelle 20 zeigt.

Tabelle 20.

System	Suspension p_H	Zentrifugat der vorher in Berührung mit dem Heber gestandenen Suspension p_H	Zentrifugat der Suspension, deren Teilchen nicht mit dem Heber in Berührung standen p_H
Wasserstoffton	3,66	3,84	3,85
	3,65	3,83	—
Palmitinsäuresol . . .	4,68	5,51	5,51
	4,67	5,51	—
Wasserstoffhumus . .	3,40	3,90	3,92
Braunerde . . .	5,90	6,40	6,40
Wasserstoffkaolin . . .	3,95	4,30	4,28

Aus der dritten Zahlenkolonne ist ersichtlich, daß das Dispersionsmittel, das vor der Messung von der dispersen Phase getrennt wurde, die genau gleiche Reaktion aufweist, wie das in der zweiten Kolonne angeführte Zentrifugat der Suspension, deren Teilchen mit dem Heber in Berührung standen.

Ein meßbarer Kaliumwasserstoffumtausch ist bei diesen Versuchen nicht festzustellen, im Einklang mit der Auffassung von Kappen und Christensen.

c) Bei der Messung mit der Wasserstoffelektrode könnte eventuell der Suspensionseffekt durch Umtausch der Verunreinigungen des Wasserstoffgases mit der festen Phase entstehen.

Dieser Erklärungsversuch sei nur vollständigkeitshalber angeführt. Wird der Wasserstoff elektrolytisch entwickelt und zudem in doppelt destilliertem Wasser gewaschen, so halten wir einen solchen Effekt für unmöglich. Außerdem wäre es überaus unwahrscheinlich, daß bei vergleichenden Messungen mit der Wasserstoffelektrode und nach der Chinhydronmethode trotz solcher Sekundäreffekte die gleichen Zahlen erhalten würden. Es sei denn, daß schon die allerkleinsten Spuren von Verunreinigungen sowohl bei der Chinhydronmessung, wie auch bei der Wasserstoffelektrode maximal umtauschen könnten. Bei der kleinen Austauschfähigkeit des Wasserstoffs oder des Aluminiums halten wir diesen Fall für ausgeschlossen. Es werden einige Versuche angeführt als Vergleich zwischen der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode. (Siehe auch Seite 90: Versuche von Christensen und Tovborg-Jensen.) Man mißt zuerst das gesättigte Dispersionsmittel mit der Wasserstoffelektrode; hierauf wird von derselben Probe das p_H mit Chinhydron bestimmt. Erst in zweiter Linie mißt man die aufgeschlämmte Suspension mit der Wasserstoffelektrode, und zuletzt ermittelt man von derselben Suspension das p_H mit Chinhydron.

Vergleichende Messungen mit Wasserstoff- und Chinhydronelektroden an Wasserstoffkaolin: die Suspension wird mit der Schüttelmaschine 8 Stunden lang geschüttelt und enthält in je 100 cm³ 8 g Kaolin.

1. Messungen mit der Wasserstoffelektrode.

	Millivolt	p_H
Dispersionsmittel	492 491	4,19
Suspension	464 465	3,70

2. Messungen mit der Chinhydronelektrode.

	Millivolt	p_H
Dispersionsmittel	124 124	4,16
Suspension	94 93	3,65

Es ist darauf zu achten, daß mit der Wasserstoffelektrode immer zuerst das Zentrifugat gemessen wird, sonst wird das feine Platinsieb zu stark mit der Suspension beschmutzt und gibt dann zu saure p_H-Werte für die Dispersionsmittel. Für neue Versuche ist die Elektrode nach der Suspensionsmessung mit einem weichen Pinsel gut zu bürsten und kurz neu zu platinieren.

Sowohl mit der Chinhydronelektrode, als auch mit der Wasserstoffelektrode mißt man annähernd den gleichen Suspensionseffekt, wie auch der folgende Versuch mit Palmitinsäure zeigt:

1. Messungen mit der Wasserstoffelektrode.

	Millivolt	p_H
Dispersionsmittel	570	5,56
Palmitinsäuresuspension . .	550	5,22

2. Messungen mit der Chinhydronelektrode.

	Millivolt	p_H
Dispersionsmittel	202	5,53
Palmitinsäuresuspension . .	183	5,20

d) Die nach der Methode der Zuckerinversion von Rice und Osugi und den Verfassern gemessenen Suspensionseffekte könnten unter Umständen auf einer Verdrängung der an der dispersen Phase adsorbierten Wasserstoffionen oder Säuremolekeln durch Zuckermoleküle oder anorganische Verunreinigungen des Zuckers beruhen.

Diese Erklärungsmöglichkeit ist schwieriger experimentell zu widerlegen als die unter a, b, c gegebenen. Eine Zuckeradsorption an Humus ist polarimetrisch nicht festzustellen. G. Wiegner und K. W. Müller[21]) zeigten überdies, daß bei Silicaten und Permutiten Rohrzucker nicht adsorbiert wird und demgemäß auch nicht zum Umtausch befähigt ist. Rice und Osugi fanden, daß zahlreich wiederholte Extraktionen ihrer Böden mit Zuckerlösungen die Suspensionseffekte nicht abschwächen. Die gute Übereinstimmung der nach der Chinhydron- und Inversionsmethode bestimmten p_H-Werte macht es ebenfalls unwahrscheinlich, daß der Suspensionseffekt durch solche zufälligen Sekundärreaktionen bedingt ist.

---

[21]) G. Wiegner u. K. W. Müller, Ztschr. Pflanzenernähr. u. Düngung, Teil A, **14**, Heft 6, S. 321—347 [1929].

Tabelle 21.
Vergleich zwischen elektrometrischen und inversometrischen C_H-Bestimmungen.

System	C_{H_i}'	C_{H_e}'	$\frac{100\, C_{H_e}'}{C_{H_i}'}$
Englischer Ton	$5{,}28 \cdot 10^{-5}$	$5{,}38 \cdot 10^{-5}$	101,9
Natrium-Wasserstoff-Permutit	$2{,}01 \cdot 10^{-5}$	$2{,}09 \cdot 10^{-5}$	104,0
$Al(OH)_3$	$5{,}24 \cdot 10^{-5}$	$4{,}27 \cdot 10^{-5}$	81,5
Kieselsäure.	$5{,}69 \cdot 10^{-5}$	$4{,}92 \cdot 10^{-5}$	86,6
WO_3	$9{,}50 \cdot 10^{-5}$	$8{,}30 \cdot 10^{-5}$	87,4
Wasserstoff-Humus	$2{,}05 \cdot 10^{-5}$	$2{,}14 \cdot 15^{-5}$	104,4
Palmitinsäure	$1{,}42 \cdot 10^{-5}$	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	93,0

Die beste Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden fand sich beim englischen Ton vor. Nach der guten Übereinstimmung zwischen den entsprechenden elektro- und inversometrisch bestimmten C_H-Werten war zu erwarten, daß die lineare Beziehung:

$$C'_{H_e} = C^0_H + K \cdot x$$

als $$C_{H_i}' = C_H{}^0 + K \cdot x$$

auch mit der inversometrischen Methode beobachtet werde. In der Tat zeigte es sich, daß bei einem Versuche mit elektrodialysiertem Wasserstoffton diese Erwartung bestätigt werden konnte. Die Mittelwerte der Proportionalitätskonstanten K_i (inversometrische Methode) und K_e (elektrometrische Methode) deuten auf gute Konkordanz beider Bestimmungsarten hin.

Tabelle 22.
Englischer Wasserstoffton, elektrodialysiert.
Elektrometrische Messungen.
$C_{H_e}' = -0{,}4 \cdot 10^{-6} + 5{,}25 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativkonzentration x	C_{H_e}' beob.	C_{H_e}' ber.	p_{H_e}' beob.	p_{H_e}' ber.
100,0	$53{,}8 \cdot 10^{-6}$	$52{,}1 \cdot 10^{-6}$	4.27	4,28
52,3	$23{,}7 \cdot 10^{-6}$	$27{,}0 \cdot 10^{-6}$	4,63	4,57
35,0	$17{,}5 \cdot 10^{-6}$	$17{,}9 \cdot 10^{-6}$	4,76	4,75
26,1	$13{,}5 \cdot 10^{-6}$	$13{,}3 \cdot 10^{-6}$	4,87	4,88
15,7	$8{,}7 \cdot 10^{-6}$	$7{,}9 \cdot 10^{-6}$	5,06	5,10
0,0	$0{,}64 \cdot 10^{-6}$	$-0{,}41 \cdot 10^{-6}$	6,19	—

Tabelle 23.
Englischer Wasserstoffton, elektrodialysiert.
Inversometrische Messungen.
$C_{H_i}' = -0{,}09 \cdot 10^{-6} + 5{,}26 \cdot 10^{-7} \cdot x.$

Relativ-konzentration x	C_{H_i}' beob.	C_{H_i}' ber.	p_{H_i}' beob.	p_{H_i}' ber.
100,0	$52{,}8 \cdot 10^{-6}$	$52{,}5 \cdot 10^{-6}$	4,28	4,28
52,3	$27{,}7 \cdot 10^{-6}$	$27{,}4 \cdot 10^{-6}$	4,56	4,56
35,0	$17{,}0 \cdot 10^{-6}$	$18{,}2 \cdot 10^{-6}$	4,77	4,74
26,1	$14{,}1 \cdot 10^{-6}$	$13{,}7 \cdot 10^{-6}$	4,85	4,87
15,7	$8{,}94 \cdot 10^{-6}$	$8{,}17 \cdot 10^{-6}$	5,05	5,09
0,0	—	$-0{,}09 \cdot 10^{-6}$	—	—

B. Zweite Möglichkeit: Der mit der Chinhydronelektrode beobachtete Suspensionseffekt könnte eine Folge von Oxydations- oder Reduktionsvorgängen an der Teilchenoberfläche sein.

Das Potential der Hydrochinon/Chinon-Elektrode ist eine Funktion des Mischungsverhältnisses Chinon zu Hydrochinon:

$$P = K \cdot \ln \left[\frac{\text{Chinon}}{\text{Hydrochinon}}\right] \cdot C$$

Wird durch irgendeinen Reduktions- oder Oxydationsprozeß dieses Verhältnis geändert, so resultiert daraus ein anderes Elektrodenpotential. Da das Chinhydronpotential sehr edel ist, sind Reduktionsstörungen, die uns bei sauren Systemen ein niedrigeres p_H in der Suspension vortäuschen könnten, sehr unwahrscheinlich.

Eine durch Reduktion des Chinhydrons veränderte elektromotorische Kraft konnten wir bei keinem der von uns gemessenen Systeme wahrnehmen. Wir verweisen hier auf die unter A Abschnitt a, b angestellten Versuche. Wäre durch die Gegenwart der suspendierten Teilchen eine Veränderung des Chinon/Hydrochinon-Verhältnisses eingetreten, so müßten die elektromotorischen Kräfte der Dispersionsmittel und Suspensionen einander gleich werden. In der Suspension und auch in dem von den Teilchen abzentrifugierten Dispersionsmittel müßte der gleiche Quotient Chinon/Hydrochinon das identische Potential erzeugen.

C. Dritte Möglichkeit: Der Suspensionseffekt wird von manchen Forschern als Folge des Donnanschen Gleichgewichtes aufgefaßt.

N. A. Clark und E. R. Collins[22]) suchten die Ursache des von ihnen beobachteten Suspensionseffektes bei Böden im Donnanschen Gleichgewicht. Sie lehnen sich in ihrer Erklärung an die von N. M. Comber[23]) gegebene Deutung an.

In einer echten Lösung definiert man bekanntlich das Diffusionsgleichgewicht als Zustand allseitig gleichmäßiger Verteilung sämtlicher gelöster Teilchensorten, Moleküle und Ionen. Das Donnansche Gleichgewicht ist ein Spezialfall. Hier wird das Lösungsvolumen durch eine Membran in mindestens zwei Räume getrennt, wobei sich wenigstens in einem Raume eine nichtdiffundierende Ionensorte befindet. Die Anwesenheit einer solchen nichtdiffundierenden Ionenart bedingt nun eine besondere Verteilung aller übrigen in der Lösung befindlichen Ionen.

Aus thermodynamischen Gründen ergibt sich, daß die Verteilung eines Elektrolyten in einem System, das das nichtdiffundierende Ion X und die diffundierenden Ionen M und D besitzt, durch die Gleichung:

$$[M]_a \cdot [D]_a = [M]_i \cdot [D]_i$$

charakterisiert ist. Es bedeuten [M] und [D] die Ionenkonzentrationen, und die Indizes a und i bezeichnen das Volumen außerhalb und innerhalb der Membran.

Betrachten wir den Fall, wo ein nichtdiffundierendes Anion durch K-Ionen abgesättigt ist. Die diffundierenden K-Ionen haben das Bestreben, ihre Konzentration im Gesamtraum auszugleichen und diffundieren durch die Membran. Infolge der Dissoziation des Wassers gehen mit diesen K-Ionen Hydroxylionen. Außerhalb der Membran herrscht also alkalische Reaktion, innerhalb der Membran ist die Wasserstoffionenkonzentration erhöht.

$$[K]_i \cdot [OH]_i = [K]_a \cdot [OH]_a \text{ oder da}$$

$$[OH]_i = \frac{Kw}{[H]_i} \text{ ist, ergibt sich:}$$

$$[K]_i \cdot \frac{Kw}{[H]_i} = [K]_a \cdot [OH]_a$$

22) L. c., S. 91.
23) L. c., S. 91.

Im Falle eines nichtdiffundierenden Kations haben wir das umgekehrte Verhalten. Das nichtdiffundierende Kation sei mit Chlorionen abgesättigt. Im Endzustand der Verteilung gilt:

$$[Cl]_i \cdot [H]_i = [Cl]_a \cdot [H]_a$$

Die Außenflüssigkeit wird sauer durch die Diffusion der Chlorionen (mit H-Ionen) nach außen. Die Innenflüssigkeit reagiert alkalisch.

N. M. Comber glaubt, das Donnansche Gleichgewicht auch auf suspendierte Teilchen anwenden zu können. Er argumentiert folgendermaßen: Bei einem sauren Boden gehen gewisse, langsam diffundierende Kationen in Lösung. Diese umhüllen die Bodenteilchen mit einer Membran (z. B. nach Comber: Aluminiumionen). Diese Membran bedingt die Konzentrationsverschiebung nach Donnan. Die Außenflüssigkeit wird sauer reagieren, die Innenflüssigkeit wäre demnach etwas alkalischer. Bei alkalischen Böden müßten hingegen nichtdiffundierende Anionen (Aluminat-, Silicat- oder Alumosilicatanionen) in Lösung gehen und membranbildend den Bodenkörper umhüllen. Die Hydroxylionenkonzentration wird in der Außenflüssigkeit höher sein als innerhalb der Membran.

Stellt man sich die Entstehung des Suspensionseffektes nach dieser Ansicht vor, so müßte die Reaktion des Dispersionsmittels konstant sein, ob der Boden in Suspension oder als Sediment vorhanden ist. Die Außenflüssigkeit bleibt dieselbe, ob das durch eine Membran umhüllte Teilchen dispergiert oder bereits sedimentiert ist.

Die Annahme der Bildung nichtdiffundierender Anionen bei alkalischer Reaktion und nichtdiffundierender Kationen bei saurer Reaktion dürfte doch wohl nur in extremen p_H-Bereichen berechtigt sein. Die Bildung solcher nicht- oder langsamdiffundierender Ionen dürfte dann gleichbedeutend sein mit der Bildung einer elektrisch geladenen Micelle mit elektrokinetischem Potential.

Nun ist aber gerade der Suspensionseffekt nach unseren Untersuchungen in weiten Grenzen unabhängig vom Ladungssinn der Teilchen. Der alkalische Effekt findet sich sowohl bei negativem Calciumpermutit, wie beim positiven

Calciumphosphat; der saure Effekt wird gefunden sowohl beim negativen Wasserstoffton, wie beim positiven Aluminiumhydroxyd.

Ferner ist ein Suspensionseffekt bei reinem Palmitinsäuresol oder rein dialysiertem Wasserstoffton nur schwer nach Donnan zu deuten. Im Falle des Palmitinsäurehydrosols befinden sich im System folgende Teilchensorten:

H-Ionen und Palmitatanionen in echter Lösung, ferner eine gewisse Menge Wasserstoffionen in den Ionenschwärmen der Teilchen und Palmitatanionen in der Innenbelegung. Der Rest befindet sich als inaktive Masse im Kern der Micellen. Eine Donnanverteilung bei diesem System kann uns den beobachteten Suspensionseffekt nicht erklären.

D. Der Suspensionseffekt nach der Auffassung von Wiegner und Pallmann.

Nach den in unserem Institute für Ione entwickelten Anschauungen[24]) über die Natur der dispersen Phase besteht die Micelle aus einem mehr oder weniger inaktiven Kern, dem Ultramikron von wechselnder chemischer Zusammensetzung. Dieses Ultramikron wird von zwei Ionenschalen, einer Innenschale und einer Außenschale, umhüllt. Die Innenschale ist mehr oder weniger fest durch Restvalenzkräfte an das Ultramikron gebunden und erteilt der ganzen Micelle den Ladungssinn. Die Außenschale, bestehend aus Ultramikron und Innenschale, umgibt das Ganze mit einem lockeren Ionenschwarm. Dieser lockere und labile Ionenschwarm ist der Sitz des Ionenumtausches. Die Konzentration der Schwarmionen fällt mit zunehmender Distanz von der Innenschale nach einer exponentiellen Funktion ab. In der Nähe der Innenschale findet die größte Anreicherung der Schwarm-

[24]) G. Wiegner, Dispersität und Basenaustausch (Ionenaustausch), Kolloid-Ztschr., Ergänzungsband zu 36, 341—369 [1925]. G. Wiegner, Dispersität und Basenaustausch, Verhandl. d. IV. Int. Konf. f. Bodenkunde, II. Komm. (Rom 1925). G. Wiegner u. H. Jenny, Über Basenaustausch an Permutiten (Eugelen), Kolloid-Ztschr., 42, 268—272 [1927]. H. Jenny, Kationen- und Anionenumtausch an Permutitgrenzflächen, Kolloidchem. Beih. 23, 428—472 [1927]. G. Wiegner u. K. W. Müller, Beiträge zum Ionenaustausch, besonders an Permutiten, Ztschr. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk., Teil A, 14, 321—347 [1929]. L. c., S. 92, Zitat 18.

ionen statt, gegen das Dispersionsmittel zu sinkt ihre Konzentration sehr rasch. Während also die Innenschale relativ fest mit dem Ultramikron verbunden ist, kann der diffuse äußere Ionenschwarm sehr leicht durch Anlegung eines äußeren elektrischen Feldes oder durch Ionenumtausch davon abgetrennt und damit ausgewechselt werden.

Die Beeinflussung der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoffionenkonzentrationskette durch die suspendierte Phase kann durch die Annahme eines Ionenschwarms (inneren oder äußeren) rund um das Ultramikron herum erklärt werden. Diese Schwarmionen (H oder OH) nehmen zusammen mit den freien, im Dispersionsmittel befindlichen Ionen an der Bildung des Potentialsprunges in entsprechenden Halbelementen teil.

Es ist anzunehmen, daß die Schalendichte, d. h. die Menge der Wasserstoff- oder Hydroxylionen je Oberflächeneinheit der Ionenschale, bzw. die Differenz der H-Aktivität des Dispersionsmittels und der mittleren H-Aktivität des Ionenschwarms, maßgebend für die Intensität des ganzen Suspensionseffektes ist.

Wir änderten diese Schalendichte durch Ersatz der Schalenwasserstoffionen durch indifferente Ionen, die an der Bildung des Potentials nicht teilnehmen können.

Verminderung der Wasserstoffdichte des Ionenschwarms durch Umtausch von Wasserstoff- gegen Natriumionen.

Englischer elektrodialysierter Wasserstoffton wurde in doppelt destilliertem Wasser suspendiert und mit genau abgemessenen Mengen NaCl versetzt. Spezielle Versuche ergaben, daß das Umtauschgleichgewicht schon nach einer halben Minute erreicht ist. Die in den Tabellen 24, 25 und 26 angeführten Meßresultate zeigen mit aller Deutlichkeit, daß mit zunehmendem Wasserstoffaustausch auch der Suspensionseffekt schwächer wird. Im letzten Experiment, in dem zu 100 cm^3 Tonsuspension 10 Milliäq. NaCl zugegeben wurden, wird er fast Null.

Diese Abschwächung des Suspensionseffektes mit abnehmender Schalendichte läßt sich am besten aus den berech-

neten Richtungskoeffizienten K_1, K_2 und K_3 der Geraden ersehen.

Wasserstoffton	mit	0,3	Milliäq.	NaCl	ergibt	ein	K_1	von	$4,19 . 10^{-7}$
„	„	2,0	„	„	„	„	K_2	„	$2,35 . 10^{-7}$
„	„	10,0	„	„	„	„	K_3	„	$0,86 . 10^{-7}$

Daß eine parallel zum Wasserstoffaustausch verlaufende Koagulation der Tonsuspension die einfache Deutung des Versuches etwas stört, ist nicht wahrscheinlich. Es wurde durch starkes Rühren der Suspension ein Sedimentieren der dispersen Phase weitgehend verhütet.

Tabelle 24.
Elektronegativer englischer Wasserstoffton, mit NaCl versetzt.

100 cm³ Suspension + 0,3 Milliäq. NaCl.
$C_H' = 24,2 . 10^{-6} + 4,19 . 10^{-7} . x.$

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
80,0	$58,9 \cdot 10^{-6}$	$57,7 \cdot 10^{-6}$	4,23	4,24
53,3	$47,8 \cdot 10^{-6}$	$46,5 \cdot 10^{-6}$	4,32	4,33
40,0	$39,8 \cdot 10^{-6}$	$40,9 \cdot 10^{-6}$	4,40	4,39
32,0	$34,7 \cdot 10^{-6}$	$37,5 \cdot 10^{-6}$	4,46	4,43
22,5	$32,4 \cdot 10^{-6}$	$33,6 \cdot 10^{-6}$	4,49	4,47
0,0	$26,9 \cdot 10^{-6}$	$24,2 \cdot 10^{-6}$	4,57	4,62

Tabelle 25.
Elektronegativer englischer Wasserstoffton, mit NaCl versetzt.

100 cm³ Suspension + 2,0 Milliäq. NaCl.
$C_H' = 49,2 . 10^{-6} + 2,35 . 10^{-7} . x.$

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
80,0	$69,2 \cdot 10^{-6}$	$68,0 \cdot 10^{-6}$	4,16	4,17
53,3	$63,2 \cdot 10^{-6}$	$61,7 \cdot 10^{-6}$	4,20	4,21
39,1	$55,0 \cdot 10^{-6}$	$58,3 \cdot 10^{-6}$	4,26	4,23
30,2	$55,0 \cdot 10^{-6}$	$56,3 \cdot 10^{-6}$	4,26	4,25
0,0	$51,3 \cdot 10^{-6}$	$49,2 \cdot 10^{-6}$	4,29	4,31

Tabelle 26.
Elektronegativer englischer Wasserstoffton, mit NaCl versetzt.
100 cm³ Suspension + 10,0 Milliäq. NaCl.
$C_H' = 64{,}1 \cdot 10^{-6} + 0{,}86 \cdot 10^{-7} \cdot x$.

Relativkonzentration x	C_H' beob.	C_H' ber.	p_H' beob.	p_H' ber.
60,0	$69{,}2 \cdot 10^{-6}$	$69{,}3 \cdot 10^{-6}$	4,16	4,16
40,0	$69{,}2 \cdot 10^{-6}$	$67{,}5 \cdot 10^{-6}$	4,16	4,17
30,0	$64{,}6 \cdot 10^{-6}$	$66{,}6 \cdot 10^{-6}$	4,19	4,18
0,0	$64{,}6 \cdot 10^{-6}$	$64{,}1 \cdot 10^{-6}$	4,19	4,19

F. Zusammenhang zwischen dem elektrokinetischen Potential, der Art des Ionenumtausches und dem Suspensionseffekt.

Zwischen dem elektrokinetischen Potential eines Teilchens und der Art des Ionenumtausches besteht ein enger Zusammenhang. Auf Grund vieler experimenteller Belege kann gefolgert werden, daß elektronegative Micellen zu Kationen-, elektropositive Micellen zu Anionenumtausch befähigt sind. Die mehr oder minder diffuse Ionenschale, die das Ultramikron umgibt, setzt sich mit den im Dispersionsmittel befindlichen Ionen ins Umtauschgleichgewicht.

Zwischen der Natur des Suspensionseffektes und dem Ladungssinn der dispersen Phase besteht nach unserer Anschauung kein Zusammenhang. Das überwiegende Vorkommen potentialbildender Ionen im Innen- oder Außenschwarm dürfte die Art des Suspensionseffektes bedingen. Die nachstehende Tabelle 27 demonstriert das Gesagte.

Zusammenfassung.

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse können wir feststellen, daß der Suspensionseffekt nicht nur bei Bodenaufschlämmungen, sondern ganz allgemein bei den meisten mittel- bis feindispersen Systemen auftreten kann. Bei sauer reagierenden Suspensionen wird die Acidität durch die Gegenwart der aufgeschlämmten Teilchen verstärkt, bei alkalischen Systemen erscheint die Alkalität der Suspension größer als die des gesättigten Dispersionsmittels.

Tabelle 27.
Zusammenhang zwischen elektrokinetischem Potential, Suspensionseffekt und Ionenumtausch.

System	Reaktion der dispersen Phase und Suspensionseffekt	Elektrokinetisches Potential	Austausch
Wasserstoffton . . .	sauer	— 60 Millivolt	Wasserstoff
Humus-H	„	negativ	„
$\boxed{BaSO_4}$ $SO_4 \vdots H_2$ . . .	„	— 46 Millivolt	„
Ca-H-Permutit . . .	alkalisch	— 36 Millivolt	„
$\boxed{Fe(OH)_3}$ $\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \vdots \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}$.	„	negativ	„
$\boxed{Al(OH)_3}$ $\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \vdots \begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}$.	„	„	„
$\boxed{Kasein}$ $\begin{matrix} OH \\ COO \end{matrix} \vdots \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}$.	„	„	„
$\boxed{Olivenöl}$ $\begin{matrix} OH \\ COO \end{matrix} \vdots \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}$.	„	— 46 Millivolt	„
$\boxed{Ca_3(PO_4)_2}$ $Ca \vdots OH_2$.	„	sehr schwach positiv	Hydroxyl
$\boxed{BaSO_4}$ $Ba \vdots OH_2$ . . .	„	+ 35 Millivolt	„
$\boxed{Al(OH)_3}$ $\begin{matrix} NH_4 \\ Al \end{matrix} \vdots \begin{matrix} OH \\ Cl_3 \end{matrix}$.	sauer	positiv	„

Der Suspensionseffekt nimmt mit steigender Dispersität der suspendierten Teilchen zu.

Bei kleinen bis mittelhohen Suspensionskonzentrationen steigt die scheinbare Wasserstoffionenkonzentration C_H' der Suspension proportional mit der Suspensionskonzentration. Bei hochkonzentrierten Suspensionen hört die direkte Proportionalität zwischen der Suspensionskonzentration (x) und der scheinbaren Wasserstoffionenkonzentration (C_H') der Suspension auf. Bei hohen Suspensionskonzentrationen bleibt der Quotient $\frac{\Delta C'_H}{\Delta x}$ nicht mehr konstant, sondern nimmt mit steigender Suspensionskonzentration x ab.

Es wurden einige Erklärungsversuche des Suspensionseffektes diskutiert, und dabei wurde festgestellt,

daß 1. bei der überwiegenden Mehrzahl aller Fälle der Suspensionseffekt nicht auf Umtauschreaktionen (Chinhydron

gegen Säurewasserstoff, Kalium-Wasserstoffumtausch, Zuckermolekel gegen Säurewasserstoff) zurückgeführt werden kann. Eine Ausnahme bildet die Kohle. Es wurde hier die Freundlich'sche Auffassung bestätigt, daß Chinhydron an Kohle sehr stark adsorbiert wird und daß Säurewasserstoff vom dispergierten Teilchen verdrängt werden kann;

daß 2. der Suspensionseffekt nicht durch Oxydation oder Reduktion des Chinhydrons an der Teilchenoberfläche bedingt ist;

daß 3. die Donnanverteilung den Suspensionseffekt ungenügend erklärt*).

Nach unserer Ansicht entsteht der Suspensionseffekt durch die Mitwirkung der in den Ionenschalen der dispergierten Teilchen befindlichen Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Diese Schalenionen nehmen gemeinsam mit den freien, im Dispersionsmittel vorhandenen Ionen an der Bildung des Potentiales teil.

Diese Beeinflussung des Potentials ist um so größer, je größer die Differenz zwischen der betreffenden Ionenaktivität im Dispersionsmittel und der mittleren Ionenaktivität der Schalen ist.

Zwischen dem elektrischen Ladungssinn der Teilchen und der Art des Suspensionseffektes (sauer oder alkalisch) besteht nach unserer Erfahrung kein Zusammenhang. Die Natur des Suspensionseffektes wird bedingt durch das überwiegende Vorkommen potentialbildender Ionen im Außenschwarm oder in der Innenbelegung der Micellen.

---

*) Anm. nach der Drucklegung. Auf dem 2. Internat. Kongreß für Bodenkunde in Leningrad (20. bis 31. Juli 1930) berichtete Prof. Nikolski (Lenin-Akademie Leningrad) über Versuche betr. Aciditätsbestimmungen in Bodensuspensionen mit der Glaselektrode. Er konnte zeigen, daß der in vorstehender Abhandlung beschriebene Suspensionseffekt qualitativ und quantitativ auch mit dieser Elektrode festzustellen ist, was erneut bestätigt, daß für die von ihm untersuchten Systeme der Zusatz von Chinhydron, Wasserstoff usw. ohne Einfluß gewesen ist (Proceedings of the Leningrad Laboratory, Fasc. 12 (new series), spez. S. 19, 1930).

Die Düngewirkung der Anionen und der Nebenbestandteile der Kalisalze.

Von Prof. Dr. Oskar Eckstein.
(Mitteilung aus der Landwirtschaftlichen Versuchsstation des Deutschen Kalisyndikates in Berlin-Lichterfelde-Süd.)

Wenn man einen der drei Pflanzenhauptnährstoffe dem Boden zuführt, so kann dies nur in Form einer chemischen Verbindung oder einer Mischung chemischer Verbindungen geschehen. Man beobachtet also in der Praxis nicht die Düngewirkung von Stickstoff, Phosphorsäure oder Kali, sondern die Düngewirkung komplexer Substanzen, welche diese Nährstoffe enthalten. Werden diese komplexen Substanzen als Handelsdünger von getrennten Industriegruppen hergestellt, wie dies z. B. bei Thomasmehl und Superphosphat oder bei Ammoniak- und Nitratdüngern der Fall ist, so existiert neben dem wissenschaftlichen Interesse auch ein kaufmännischer Anreiz, die spezifischen Vorteile in der Wirkung der verschiedenen Düngungsformen des gleichen Nährstoffs aufzuklären. Diese Tatsache ist mitverantwortlich dafür, daß ein überaus umfangreiches Material über die Frage existiert, in welchen Fällen man der Phosphorsäure in der einen oder der anderen Form und dem Stickstoff in Form von Ammonsulfat oder Salpeter den Vorzug geben soll, während das Material über die spezifischen Vorzüge der einzelnen Handelsformen der Kalidünger spärlich und sehr ergänzungsbedürftig ist. Die Hersteller der Kalidüngemittel glaubten früher, ihr Bemühen nur darauf richten zu müssen, beizutragen, die Wirkung des in allen diesen Kalisalzen enthaltenen Pflanzennährstoffes Kali aufzuklären und zu betonen. Neuere Forschungen von Ehrenberg und Maiwald über die Wirkung des Natrium-Ions, von Rößler, Gehring und anderen über die Wirkung der Magnesia, von Remy und Bertrand über die Bedeutung des Cl' und des SO_4'' für den Pflanzenwuchs haben indes erwiesen, daß den Nebenbestandteilen und den Anionen der Handelsformen der Kalidünger

beachtenswerte Wirkungen zukommen, die je nach den Umständen nützlicher oder schädlicher Art sein können. Deshalb war für die neugegründete landwirtschaftliche Versuchsstation des Deutschen Kalisyndikates die Aufgabe gegeben, an der Aufklärung der Wirkung der in den Kalisalzen enthaltenen Anionen und Nebenbestandteile systematisch mitzuarbeiten; denn nur eine möglichst lückenlose Untersuchung des ganzen Fragenkomplexes kann Aussicht auf eine Klärung der durch das Zusammenwirken der verschiedenen Ionen verwickelten Erscheinungen bieten und wissenschaftliche Unterlagen geben, um dem Landwirt für jeden vorkommenden Fall die beste Art von Kalidünger zur Verfügung stellen zu können.

Um zu einer klareren Erkenntnis der Sonderwirkung der einzelnen Ionen zu gelangen, hielten wir es für notwendig, die Anordnung der Versuche, die zunächst in Gefäßen angestellt wurden, so zu gestalten, daß der einzige Unterschied jeweils in dem Zusatz des zu untersuchenden Ions bestand. Dieses Ziel glauben wir durch einen Kunstgriff wenigstens annähernd erreicht zu haben. (Tab. 1.)

Tabelle 1.

Versuchsplan

Grunddüngung: $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, HPO_4'', NO_3'

Differenzdüngung

Reihe 1	—	Reihe 6	$Mg^{\cdot\cdot}$, Cl'
2	$Na^{\cdot}$	7	SO_4''
3	$Mg^{\cdot\cdot}$	8	$Na^{\cdot}$, SO_4''
4	Cl'	9	$Mg^{\cdot\cdot}$, SO_4''
5	$Na^{\cdot}$, Cl'		

Wir wählten als Grunddüngung eine Düngung, die nur die Ionen $K^{\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, NO_3' und HPO_4'' enthielt und der wir einen Überschuß von $CaCO_3$ zufügten. Um diese Ionen zu geben, benutzten wir die Salze KNO_3, NH_4NO_3 und $CaHPO_4$. (Tab. 2.)

Tabelle 2.

Düngung in g je Gefäß

Reihe 1	6,44 KNO_3,	1,736 NH_4NO_3,	3,635 $CaHPO_4 2H_2O$
2	6,44 KNO_3,	1,736 NH_4NO_3,	7,564 $Na_2HPO_4 12H_2O$
3	6,44 KNO_3,	1,736 NH_4NO_3,	2,541 $MgHPO_4$
4	4,75 KCl,	4,285 NH_4NO_3,	3,635 $CaHPO_4 2H_2O$
5	4,75 KCl,	4,285 NH_4NO_3,	7,564 $Na_2HPO_4 12H_2O$
6	4,75 KCl,	4,285 NH_4NO_3,	2,541 $MgHPO_4$
7	5,55 K_2SO_4,	4,285 NH_4NO_3,	3,635 $CaHPO_4 2H_2O$
8	5,55 K_2SO_4,	4,285 NH_4NO_3,	7,564 $Na_2HPO_4 12H_2O$
9	5,55 K_2SO_4,	4,285 NH_4NO_3,	2,541 $MgHPO_4$

Um die Natriumwirkung zu untersuchen, wurde $CaHPO_4$ durch Na_2HPO_4 ersetzt, für die Untersuchung der Mg-Wirkung durch $MgHPO_4$. Bei der geringen Konzentration der Bodenlösung ist die Annahme berechtigt, daß diese Salze vollständig in ihre Ionen zerfallen sind, so daß sich im Boden stets dasselbe Gleichgewicht einstellt, ganz gleich in welcher Salzform die verschiedenen Ionen gegeben wurden. Durch den Überschuß an $CaCO_3$ strebten wir an, daß die Bodenlösung stets soviel Calcium- und HPO_4''-Ion enthielt, als der Löslichkeit bei Anwesenheit von $CaCO_3$ entspricht, so daß wir $CaHPO_4$ durch Na_2HPO_4 oder $MgHPO_4$ ersetzen konnten, ohne die Konzentration der Bodenlösung an $Ca^{\cdot\cdot}$ oder HPO_4'' wesentlich zu verändern. Eine Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration trat dabei ebenfalls nicht auf; wenigstens nicht in einer einheitlichen Richtung, welche einen Einfluß dieser Salze auf die p_H-Werte angezeigt hätte. (Tab. 3.)

Tabelle 3.

p_H-Tabelle.

Boden	in Suspension	Grunddüngung $K^{\cdot}Ca^{\cdot\cdot}$ HPO_4'' NO_3'	Differenzdüngung							
			$Na^{\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	Cl'	$Cl'Na^{\cdot}$	$Cl'Mg^{\cdot\cdot}$	SO_4''	$SO_4''Na^{\cdot}$	$SO_4''Mg^{\cdot\cdot}$
a) steriler Sandb.	KCl	6,61	7,35	7,19	6,84	—	6,84	6,80	—	6,54
	H_2O	7,19	7,13	7,21	6,80	—	6,92	6,42	—	6,68
b) leichter Sandb.	KCl	4,65	4,49	4,65	4,44	4,54	4,60	4,36	4,43	4,25
	H_2O	5,61	5,51	6,02	5,05	5,34	5,42	5,09	5,36	5,03
c) sauerer Moorb.	KCl	3,70	3,70	3,74	3,74	3,74	3,60	5,03	3,70	3,63
	H_2O	5,01	5,16	4,91	4,70	4,99	4,60	6,08	4,82	4,34
d) humos. Sandb.	KCl	4,15	4,15	4,15	4,01	4,06	4,03	4,03	3,89	3,88
	H_2O	5,60	5,60	5,60	5,54	4,85	5,18	4,84	4,54	4,68

Schwieriger war die Einführung der Anionen. Um das Cl-Ion oder SO_4-Ion in die Bodenlösung einzuführen, gaben wir das Kali in Form von KCl bzw. K_2SO_4. Zum Ausgleich des im KNO_3 enthaltenen Stickstoffes mußten wir dann eine größere Menge von NH_4NO_3 anwenden. Dabei war natürlich nicht zu vermeiden, daß das Verhältnis von $NH_4^{\cdot}$-Stickstoff zu NO_3'-Stickstoff sich zugunsten des ersteren verschob, so daß möglicherweise die Wirkung des Cl- oder SO_4-Ions dadurch ungünstiger erscheint. Wir glauben, daß dieser Umstand unwesentlich ist, weil vor allem in jedem Fall für die erste Zeit der Vegetation genügend

NO_3-Ion vorhanden war, bis das $NH_4^{\cdot}$ sich auch in NO_3' umwandelte. Eine Veränderung der Bodenreaktion wurde dadurch nicht bewirkt, da ein genügender Überschuß an $CaCO_3$ vorhanden war.

Als Versuchsfrucht benutzten wir von Lochows Gelbhafer, Original; die untersuchten Böden waren reiner, nährstofffreier Sand (Boden A), ein stark saurer Sandboden (Boden B), ein Hochmoorboden (Boden C) und ein anmooriger Sandboden (Boden D). (Tab. 4.)

Tabelle 4.

Versuchsböden.

A. Steriler Sand, angewandt 10 kg je Gefäß.

B. Leichter, saurer Sandboden, angewandt 10 kg trocken je Gefäß.

Neubauer-Analyse vor dem Ansetzen		Vollanalyse	%
K_2O	11,90 mg	Unlösliches	95,596
P_2O_5	4,67 mg	SO_3	0,057
pH.KCl	4,37	Cl	0,027
pH.H_2O	4,85	Na_2O	0,027
		K_2O	0,068
		CaO	0,072
		MgO	0,122
		P_2O_5	0,106

C. Anmooriger Boden, angewandt 6 kg trocken je Gefäß.

Neubauer-Analyse vor dem Ansetzen		Vollanalyse	%
K_2O	12,24 mg	Unlösliches	68,521
P_2O_5	0,38 mg	SO_3	0,165
pH.KCl	3,72	Cl	0,089
pH.H_2O	4,16	Na_2O	0,031
		K_2O	0,005
		CaO	0,097
		MgO	0,039
		P_2O_5	0,043

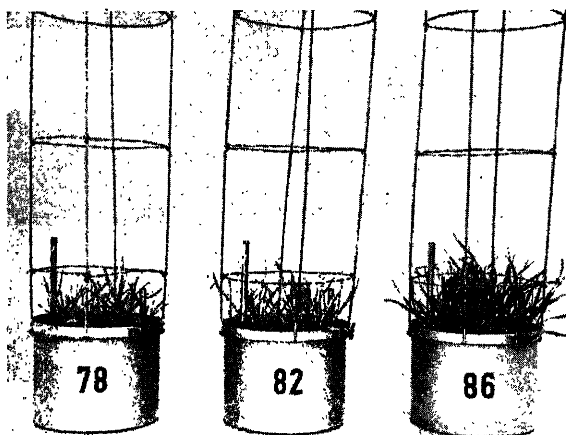
D. Humoser Sandboden, angewandt 9 kg trocken je Gefäß.

Neubauer-Analyse vor dem Ansetzen		Vollanalyse	%
K_2O	17,08 mg	Unlösliches	91,733
P_2O_5	5,98 mg	SO_3	0,094
pH.KCl	3,98	Cl	0,020
pH.H_2O	4,70	Na_2O	0,032
		K_2O	0,060
		CaO	0,095
		MgO	0,042
		P_2O_5	0,092

Es braucht nicht betont zu werden, daß die Ergebnisse unserer Versuche nur für die jeweiligen Versuchsbedingungen Geltung beanspruchen können. Um aber festzustellen, ob unter den verschiedenen Versuchsbedingungen eine Wirkung des Zusatzes der einzelnen Ionen sich in einer bestimmten Richtung äußerte, faßten wir die Ergebnisse der einzelnen Versuchselemente jeweils zu Durchschnittswerten zusammen. Die Durchschnittswirkung eines Zusatzes von $Na^{\cdot}$ beobachteten wir z. B. an den Durchschnittserträgen sämtlicher Gefäße, welche die Grunddüngung, bzw. die Grunddüngung nebst dem Chlor-Ion, bzw. die Grunddüngung nebst dem SO_4-Ion erhalten haben, und zwar für sämtliche Böden, und verglichen diese mit den Erträgen aller Gefäße, welche außer den erwähnten Düngungen noch das Na-Ion erhalten haben. Auf diese Weise können wir feststellen, ob die Wirkung eines Ions so ausgeprägt ist, daß sie sich unter den verschiedensten Umständen durchsetzen kann. Wir ergänzen diese Betrachtung dann noch durch eine weitere, in der wir die auf den verschiedenen

Abb. 1.

Düngungsversuch zu Hafer in nährstofffreiem Sand (A).
Aufnahme am 8. Juni 1929.



Grunddüngung: KNO_3, NH_4NO_3, $CaCO_3$.
Differenzdüngung:

78	82	86
$CaHPO_4$	Na_2HPO_4	$MgHPO_4$

Bodenarten erzielten Ergebnisse mitzusammenfassen, sowie durch eine Zusammenfassung der Kombination verschiedener Anionen. In einzelnen Fällen erweist es sich allerdings als notwendig, selbst für diese kurze Zusammenfassung auf die Einzelresultate zurückzugreifen.

Was zunächst die Untersuchung der Wirkung von Na˙ betrifft, so stellte sich bei der Betrachtung des Durchschnittes in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur heraus, daß der Einfluß des Na˙-Ions auf den Ertrag an Trockensubstanz ziemlich gering ist. Auf dem ungepufferten nährstofffreien Sand A waren einige Gefäße eingegangen, so daß dieser Boden für die Berechnung der Zusammensetzung der Aschen ausgeschaltet werden mußte.

Der Gehalt der Asche an den übrigen Basen wurde durch die Zufuhr des Na-Ions nur wenig geändert: wie zu erwarten, erhöhte sich der Gehalt an Na˙, während der Gehalt an den übrigen Basen etwas zurückging. (Tab. 5.)

Tabelle 5.

Wirkung von Na˙ im Durchschnitt aller Versuche.

	Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	In 100 g Trockensubstanz sind enthalten: (Boden B—D) Milli-Aequivalent			
		K˙	Na˙	Ca˙˙	Mg˙˙
Ohne Na˙	53,7	67,16	10,25	15,42	5,69
Mit Na˙	54,2	66,24	33,09	12,88	4,43

Bei der Betrachtung der Na˙-Wirkung auf den verschiedenen Böden zeigt sich eine merkliche Wirkung nur dann, wenn der Boden entweder zu wenig gepuffert war oder wenn er natriumarm war bzw. das Na˙ zu fest adsorbierte. (Tab. 6.)

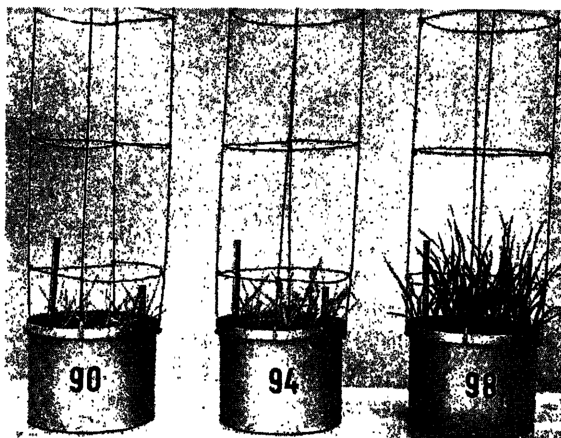
Tabelle 6.

Wirkung von Na˙ auf den verschiedenen Böden.

		Boden A	Boden B	Boden C	Boden D
Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß:	ohne Na˙	19,29	22,96	53,30	120,23
	mit Na˙	5,72	21,15	73,51	116,63
Milliäquivalent Na˙ in 100 Teilen Trockensubstanz	ohne Na˙		18,28	7,10	5,37
	mit Na˙		56,79	23,77	18,60

So wirkte das Natrium-Ion auf dem reinen Sand A schädlich, weil es von diesem nicht adsorbiert wurde. Wie aus dem Absterben verschiedener Gefäße hervorgeht, wurde die Salzkonzentration hier anscheinend zu hoch. Auch bei den Gefäßen, die nicht abstarben, erwies sich die zu hohe Konzentration von $Na^{\cdot}$ in der Bodenlösung schädlich, weil die Pflanzen zur übermäßigen Aufnahme von $Na^{\cdot}$ veranlaßt wurden. Auch auf dem Sandboden B bewirkte $Na^{\cdot}$ noch einen gewissen Ertragsrückgang, wahrscheinlich aus demselben Grunde, denn der $Na^{\cdot}$-Gehalt von 100 g Trockensubstanz stieg durch die $Na^{\cdot}$-Düngung von 18,28 auf 56,79 Milliäquivalent. Bei dem Boden C, einem mineralstoffarmen Moorboden, bewirkte dagegen die Zufuhr von $Na^{\cdot}$ eine Erhöhung der Erträge von 53,30 auf 73,51 g. Der $Na^{\cdot}$-Gehalt der Pflanzen erhöhte sich hier von 7,10 auf 23,77 Milliäquivalent. Allem Anschein nach war der $Na^{\cdot}$-Gehalt dieses Bodens ungenügend, wofür auch das Verhalten dieses Bodens bei Zufuhr des SO_4-Ions spricht, worauf später noch zurückgekommen werden soll. Das SO_4'' erniedrigte nämlich

Abb. 2.
Düngungsversuch zu Hafer in nährstofffreiem Sand (A).
Aufnahme am 8. Juni 1929.



Grunddüngung: KCl, NH_4NO_3, $CaCO_3$.
Differenzdüngung:

90	94	98
$CaHPO_4$	Na_2HPO_4	$MgHPO_4$

hier die Erträge; zugleich aber führte es auch einen ganz starken Rückgang des Na˙-Gehaltes der Trockensubstanz herbei. Bei dem Boden D verursachte die Na˙-Düngung zwar einen kleinen Ertragsrückgang, doch lag dieser innerhalb der Fehlergrenze. Der Na˙-Gehalt der Pflanzen wurde erhöht von 5,37 auf 18,60 Milliäquivalent, blieb also in normalen Grenzen. Der Boden D war anscheinend genügend adsorptionsfähig für Na˙, um zu verhüten, daß den Pflanzen hier ein Übermaß an Na˙ in der Bodenlösung angeboten wurde.

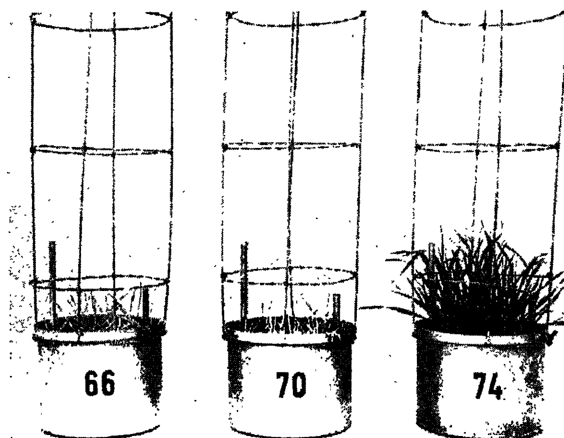
Die Gegenwart verschiedener Anionen, insbesondere von Cl′ und SO_4'', war für die Na˙-Wirkung ohne Belang.

Tabelle 7.

Wirkung von Na˙ neben verschiedenen Anionen.

Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	HPO_4'', NO_3'	HPO_4'', NO_3' Cl′	HPO_4'', NO_3' SO_4''
Ohne Na˙	64,47	47,90	48,72
Mit Na˙	62,87	47,75	50,42

Abb. 3.
Düngungsversuch zu Hafer in nährstofffreiem Sand (A).
Aufnahme am 8. Juni 1929.



Grunddüngung: K_2SO_4, NH_4NO_3, $CaCO_3$.
Differenzdüngung:

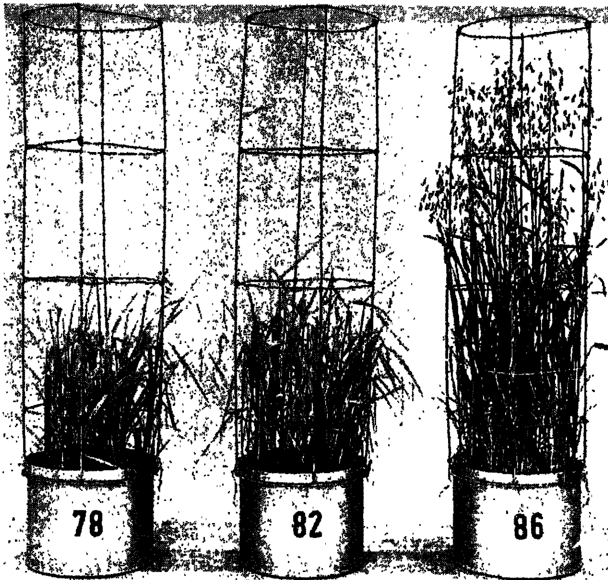
66	70	74
$CaHPO_4$	Na_2HPO_4	$MgHPO_4$

Während die Wirkung des Natrium-Ions im Durchschnitt aller Versuche keine sehr starke war, äußerte das Mg-Ion bei unseren Versuchen eine ganz augenfällige Wirkung. Während der ganzen Wachstumsperiode wiesen die mit $Mg^{\cdot\cdot}$ gedüngten Pflanzen stets einen besseren, kräftigeren Stand auf und zeigten eine gesunde dunkelgrüne Farbe. (Abb. 1—6.)

Es schien, als ob das $Mg^{\cdot\cdot}$ günstig auf die Chlorophyll-Bildung wirkte, was mit der von Willstätter entdeckten Bedeutung des $Mg^{\cdot\cdot}$ als wesentlichen Bestandteil des Chlorophylls in Einklang stehen würde. Leider konnten wir diesmal noch keine Untersuchungen über die Verschiedenheit des Chlorophyllgehaltes der Pflanzen ohne und mit $Mg^{\cdot\cdot}$ anstellen, da

Abb. 4.

Düngungsversuch zu Hafer auf austauschsaurem Sandboden (B).
Aufnahme am 15. Juli 1929.



Grunddüngung: KNO_3, NH_4NO_3, $CaCO_3$.
Differenzdüngung:

78	82	86
$CaHPO_4$	Na_2HPO_4	$MgHPO_4$

wir unser gesamtes Versuchsmaterial für die Bestimmung der Ernte nach erfolgter Reife benötigten.

Die starke Wirkung des Mg¨ zeigte sich bei der Bestimmung der durchschnittlichen Ernteerträge. Im Durchschnitt aller Böden war der Ertrag an Trockensubstanz ohne Mg¨ 53,61 g, mit Mg¨ 81,33 g.

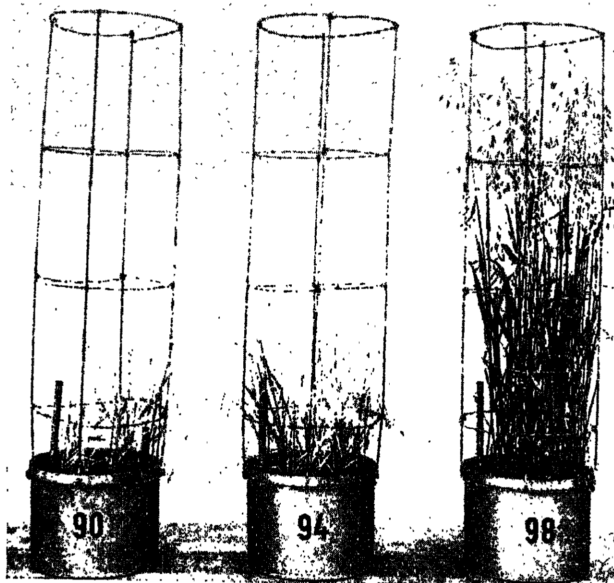
Tabelle 8.

Wirkung von Mg¨ im Durchschnitt aller Versuche.

	Ertrag an Trockensubstanz g je Gefäß	In 100 g Trockensubstanz sind enthalten: Milliäquivalent			
		$K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	HPO_4''
Ohne Mg¨	53,61	66,77	15,69	4,97	8,43
Mit Mg¨	81,33	54,77	9,69	9,66	6,23

Abb. 5.

Düngungsversuch zu Hafer auf austauschsaurem Sandboden (B). Aufnahme am 15. Juli 1929.



Grunddüngung: KCl, NH_4NO_3, $CaCO_3$.

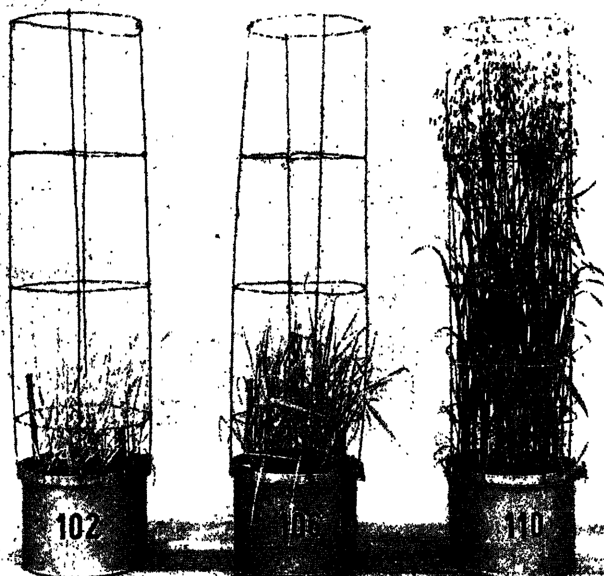
Differenzdüngung:

90	94	98
$CaHPO_4$	Na_2HPO_4	$MgHPO_4$

Der Gehalt der Pflanzen an den verschiedenen Mineralstoffen ging bei einer derartigen Ertragssteigerung natürlich etwas zurück; es ist dies eine allgemeine Erscheinung, auf welche bereits Hissink hingewiesen hat. Die günstige Wirkung der Düngung mit $Mg^{\cdot\cdot}$ zeigte sich auf allen Bodenarten. (Tab. 9.)

Auf dem Boden D war diese Ertragssteigerung allerdings sehr gering. Für die Magnesiawirkung, welche besonders auf sauren Böden in Erscheinung tritt, werden verschiedene Gründe angegeben. So glaubt Gehring, daß auf diesen weitgehend entbasten Böden ein solch starker Mangel an Magnesia herrscht, daß die Pflanzen für eine Düngung mit

Abb. 6.
Düngungsversuch zu Hafer auf austauschsaurem Sandboden (B).
Aufnahme am 15. Juli 1929.



Grunddüngung: K_2SO_4, NH_4NO_3, $CaCO_3$.
Differenzdüngung:

102	106	110
$CaHPO_4$	Na_2HPO_4	$MgHPO_4$

Tabelle 9.

Wirkung von Mg˙˙ auf verschiedenen Böden.

		Boden A	Boden B	Boden C	Boden D
Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	Ohne Mg˙˙	19,29	22,96	53,3	119,23
	Mit Mg˙˙	55,94	72,8	74,91	121,7
Milliäquivalent Mg˙˙ in 100 g Trockensubstanz	Ohne Mg˙˙	2,83	5,09	5,03	6,94
	Mit Mg˙˙	11,08	10,86	7,77	8,93

Magnesia dankbar sind. Für diese Anschauung würde in unserem Falle die Tatsache sprechen, daß auf den Böden A, B und C der Magnesiagehalt der Pflanzensubstanz ohne Mg˙˙-Zufuhr sehr niedrig ist und daß er durch die Magnesiadüngung beträchtlich gesteigert wird. Auf dem Boden D dagegen, auf welchem die Magnesia keine besondere Wirkung zeigte, ist der Magnesiagehalt der Pflanzensubstanz bereits ohne Mg˙˙-Düngung recht hoch, ein Zeichen, daß dieser Boden an und für sich ausreichend mit Mg˙˙ versorgt war. Die Theorie von Gehring würde darauf hinausgehen, daß das Krankwerden von Roggen und Hafer auf sauren Böden nicht als eigentlicher Säureschaden anzusehen ist, sondern als Magnesiamangelerscheinung. Für diese Theorie spricht, daß diese Schäden durch eine Düngung mit schwefelsaurer Magnesia behoben werden können; denn eine solche Düngung kann wohl einen Magnesiamangel ausgleichen, dagegen ist es schwerer zu verstehen, daß sie Säureschäden beheben könnte. Das Gelbfärben der Gerste auf sauren Böden, welches durch eine Düngung mit schwefelsaurer Magnesia nicht behoben werden kann, dürfte dagegen als reiner Aciditätsschaden anzusprechen sein.

Wenn man nach anderen Erklärungsmöglichkeiten für die Mg˙˙-Wirkung sucht, so könnte man annehmen, daß auf den ungesättigten Böden das Kalium der Düngung so stark gebunden wird, daß es nicht zur Wirkung kommt, daß das Mg-Ion aber das adsorbierte K˙ freimacht. Wenn man den Gehalt der Trockensubstanz an K˙ betrachtet, so läßt sich eine solche Wirkung des Mg˙˙ zwar nicht erkennen, da infolge der starken Erntesteigerung dieser bei der Düngung mit Mg˙˙ niedriger war. Dagegen war aber die Ausnutzung des durch die Düngung zugeführten Kalis bei Düngung mit Mg˙˙ in allen Fällen höher, in denen eine Mg-Wirkung eintrat. (Tab. 10.)

Tabelle 10.

Ausnutzung von K˙ und HPO_4''.

	A		B		C		D	
	K˙	HPO_4''	K˙	HPO_4''	K˙	HPO_4''	K˙	HPO_4''
Ohne Mg˙˙ . .	21,01	8,19	23,82	9,52	56,82	10,63	106,94	64,74
Mit Mg˙˙ . . .	47,10	15,58	62,32	17,90	72,52	16,21	92,02	51,73

Rößler˙ hat die auch von ihm beobachtete Magnesiawirkung auf eine erleichterte Phosphorsäureaufnahme zurückgeführt. Er nimmt an, daß die wasserlösliche Phosphorsäure des Superphosphats, welche auf sauren Böden in Form von unlöslichen Aluminium- und Eisenphosphaten festgelegt wird, bei gleichzeitiger Mg-Düngung in Mg-Phosphate überführt wird, welche zwar ebenfalls wasserunlöslich sind, die aber doch von der Pflanze verhältnismäßig leicht aufgenommen werden. Auch bei unseren Versuchen ist die Ausbeute der zugeführten Phosphorsäure bei Gegenwart von Mg˙˙ stets dann eine wesentlich bessere gewesen, wenn Mg˙˙ eine Wirkung zeigte. (Tab. 10.)

Der prozentuale Gehalt an Ca˙˙, wie auch die Aufnahme an Ca˙˙ wurden durch Mg˙˙ zurückgedrängt; offenbar hat die Magnesia den Kalk teilweise in seiner Funktion ersetzt. Besonders auf dem Boden D, auf dem die Magnesia keine Wirkung ausübte, zeigte sich ein starker Rückgang des Gehaltes an Ca˙˙ als Folge der Magnesiadüngung. Dies Verhalten erinnert an die Loewsche Theorie von dem Antagonismus zwischen Kalk und Magnesia. Der Gehalt der Pflanzen an Na˙ wurde prozentual herabgesetzt; infolge der großen Erntesteigerung wurde aber trotzdem die Gesamtaufnahme an Na˙ erhöht.

Was die Wirkung des Mg-Ions in Verbindung mit verschiedenen Anionen betrifft, so ist interessant, daß dieselbe sich besonders günstig äußert, wenn gleichzeitig auch das SO_4-Ion anwesend ist. In diesem Falle wies auch der Boden D, auf dem die Magnesia sonst ohne Wirkung war, eine Ertragssteigerung auf.

Tabelle 11.

Wirkung von Mg˙˙ neben verschiedenen Anionen.

Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	HPO_4'' NO_3'	HPO_4'' NO_3' Cl'	HPO_4'' NO_3' SO_4''
Ohne Mg˙˙	64,47	47,90	48,72
Mit Mg˙˙	84,60	70,97	88,42

Die Wirkung des Chlor-Ions auf den Ertrag an Trockensubstanz war im Durchschnitt aller Versuche ungünstig. (Tab. 12.) Der Ertrag ging zurück von 71,22 auf 55,54 g Trockensubstanz je Gefäß. Das Cl′ wird anscheinend von den Pflanzen außerordentlich leicht aufgenommen, denn es erhöhte sich nicht nur der Prozentgehalt an Chlor in den mit Cl′ gedüngten Pflanzen, sondern trotz des niedrigeren Ertrages war auch die Gesamtaufnahme an Cl′ höher.

Tabelle 12.
Wirkung von Cl′.

	Düngung ohne Cl′	Düngung mit Cl′	
Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	71,22	55,54	A—D
Milliäquivalent Cl′ in 100 g Trockensubstanz	23,34	54,14	B-D
Ausnutzung von Cl′		53,09%	B-D
Ausnutzung von K˙	76,98%	59,03%	B-D

Die Versuche geben eine Bestätigung dafür, daß die Ansicht, die Pflanzen nähmen aus den Kalisalzen nur das Kali auf, während das Chlor im Boden zurückbleibt, nicht zutrifft. Die Beobachtung von Kappen, daß die Pflanze beide Elemente ungefähr mit der gleichen Ausbeute aufnimmt, fand sich auch bei unseren Versuchen bestätigt.

Von den verschiedenen Bodenarten

Tabelle 13.
Wirkung von Cl′ auf verschiedenen Böden.

Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	A	B	C	D
ohne Cl′	32,18	47,50	87,37	117,83
mit Cl′	18,80	31,52	57,50	114,33

nahm der Boden D eine Ausnahmestellung ein, da auf ihm eine Herabsetzung der Erträge durch Chlor nicht eintrat. Ein Grund für diese Ausnahmestellung ist aus unseren Analysen nicht zu erkennen. (Tab. 13.) Unterschiede in der Chlorwirkung bei Anwesenheit verschiedener Kationen waren nicht zu er-

kennen, insbesondere übte die gleichzeitige Anwesenheit von $Mg^{\cdot\cdot}$ keinen Einfluß auf die Chlorwirkung aus. (Tab. 14.)

Tabelle 14.
Wirkung von Cl′ neben verschiedenen Kationen.

Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	$K^{\cdot}, NH_4^{\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}$	$K^{\cdot}, NH_4^{\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}$ $Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}, NH_4^{\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}$ $Mg^{\cdot\cdot}$
ohne Cl′	64,47	64,0	84,0
mit Cl′	47,90	47,75	70,97

Das SO_4-Ion erniedrigte ebenfalls die Erträge, wiederum mit Ausnahme des Bodens D. (Tab. 15.)

Tabelle 15.
Wirkung von SO_4'' auf verschiedenen Böden.

		Boden A	Boden B	Boden C	Boden D
Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	ohne SO_4''	32,18	47,50	87,37	117,83
	mit SO_4''	29,97	37,85	56,85	125,37
Milliäquivalent SO_4'' in 100 g Trockensubstanz	ohne SO_4''		24,23	20,73	21,57
	mit SO_4''		38,47	32,98	28,73
Milliäquivalent Cl′ in 100 g Trockensubstanz	ohne SO_4''		42,68	15,60	11,75
	mit SO_4''		43,71	32,53	14,95

Der Gehalt an SO_4'', merkwürdigerweise aber auch der Gehalt an Cl′, wurde durch Zufuhr von SO_4'' erhöht. Die Ausnahmestellung des Bodens D dürfte sich durch seinen hohen Gehalt an $Mg^{\cdot\cdot}$ erklären, denn während SO_4'' bei Zusatz zur Grunddüngung bzw. zur Grunddüngung und $Na^{\cdot}$ die Erträge herabsetzte, erhöhte es dieselben in Gegenwart von Magnesia, (Tab. 16), allerdings mit einer Ausnahme. Auf dem Boden C

Tabelle 16.
Wirkung von SO_4'' neben $Mg^{\cdot\cdot}$ auf verschiedenen Böden.

		Boden A	Boden B	Boden C	Boden D
Ertrag an Trockensubstanz in g je Gefäß	ohne SO_4''	46,6	72,4	100,6	118,8
	mit SO_4''	75,06	80,65	67,36	130,4
Milliäquivalent $Na^{\cdot}$ in 100 g Trockensubstanz	ohne SO_4''	7,92	14,86	9,03	5,28
	mit SO_4''	9,24	11,22	2,18	4,62
Milliäquivalent Cl′ in 100 g Trockensubstanz	ohne SO_4''	4,79	29,33	13,82	10,72
	mit SO_4''	2,65	27,36	33,84	21,15

ging der Ertrag durch SO_4'' beträchtlich zurück. Wie bereits früher erwähnt, handelte es sich hier um einen Boden mit starkem $Na^{\cdot}$-Bedarf und es ist auffällig, daß durch die SO_4''-Düngung der Gehalt der Pflanzen an $Na^{\cdot}$ sehr stark erniedrigt wurde. Auffällig ist es auch, daß auf dem Boden C der Chlorgehalt durch die Düngung mit SO_4'' besonders stark erhöht wurde.

Wenn wir aus den eben betrachteten Versuchsergebnissen allgemeine Folgerungen über die Wirkung der verschiedenen Nebenbestandteile der Kalisalze ziehen, so kommen wir zu folgender Zusammenfassung:

1. Die Wirkung des Natrium-Ions zeigte sich unter den extrem gewählten Bedingungen von sekundärer Bedeutung. Eine schädliche Wirkung des Na-Ions macht sich bemerkbar, wenn der Boden sehr wenig adsorptionsfähig ist, so daß durch eine Zufuhr von Na-Ionen in gelöster Form das Ionengleichgewicht der Bodenlösung zu sehr zugunsten von $Na^{\cdot}$ verschoben und die Pflanze zu einer übertriebenen Aufnahme von $Na^{\cdot}$ genötigt wird. Umgekehrt kann auf Böden, welche besonders stark absorbieren und welche natriumarm sind — es kann dies insbesondere Hochmoorböden betreffen —, eine Natriumzufuhr günstig sein. Bei unseren Versuchen handelte es sich stets um Pflanzen, welche ausreichend mit Kali versorgt waren. Die Frage, ob bei unzureichender Kalizufuhr das Natrium einen Teil der Funktionen des Kalis übernehmen könne, wurde also dabei nicht untersucht.

2. Die von anderen Forschern gemachten Erfahrungen über eine günstige Wirkung der Magnesia auf sauren Böden konnten wir bei unseren Versuchen in vollem Umfange bestätigen. Die mit Magnesia versorgten Pflanzen entwickelten sich kräftiger, und stets zeigte sich beim Eintreten einer Mg-Wirkung eine starke Erhöhung des Mg-Gehaltes der Trockensubstanz.

Ob das Auftreten der Mg-Wirkung dadurch erklärt wird, daß durch die Magnesiadüngung einem Mg-Mangel abgeholfen wird, der wahrscheinlich weiter verbreitet ist, als früher angenommen wurde, möchten wir nicht entscheiden. Die frische, dunkelgrüne, gesunde Färbung, welche die Pflanzen bei der Düngung mit $Mg^{\cdot\cdot}$ zeigten, würde diese Auffassung unterstützen.

3. Die Zufuhr des Anion Cl′ hat keine günstige Wirkung, die des SO_4'' nur, wenn gleichzeitig Mg¨ gegeben wurde. In diesem Falle erhöhte SO_4'' noch die günstige Wirkung des Mg¨. Schwefelsaure Magnesia bzw. schwefelsaure Kalimagnesia wäre demnach die wirksamste Form der Magnesiadüngung.

Diese allgemeinen Folgerungen können Gültigkeit zunächst nur für Hafer beanspruchen, den wir für die ersten Versuche als Versuchsfrucht gewählt haben. Wir werden die obigen Fragenkomplexe weiter experimentell bearbeiten, und zwar für andere Feldfrüchte und unter Bedingungen, die eine weitergehende praktische Verwertbarkeit gewährleisten.

Literaturverzeichnis.

1. P. Ehrenberg: „Die Wirkung der Natronsalze auf unsere Kulturpflanzen." Landwirtschl. Fachpresse f. d. Tschechoslowakei **2**, 121, 130, [1924].
2. K. Maiwald: „Das Zusammenwirken der Elemente Kalium und Natrium beim Pflanzenwachstum." Ergebnisse d. Agrikulturchemie. I., 97, [1929].
3. Th. Pfeiffer u. A. Rippel: „Über die Wirkung des Natrons neben dem Kali als Nährstoff der Pflanzen." Journ. Landwirtsch. **68**, 255 [1920].
4. W. Metz: „Über die Wirkung des Natrons neben dem Kali als Nährstoff der Pflanze." Teil IV. „Die Kartoffel." Die Ernährung d. Pflanze **1923**, 132.
5. H. Heinrich: „Über die Wirkung des Natrons neben dem Kali als Nährstoff der Pflanze." Teil V. „Die Erbse." Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, Teil A, **10**, 299 [1927/28].
6. A. Jacob: „Der Einfluß der in den Kalisalzen enthaltenen Nebensalze auf das Wachstum der Zuckerrübe." Zuckerrübenbau **1927**, 53.
7. H. Rößler: „Vegetations- u. Feldversuche auf austauschsauren Böden." Landwirtschl. Vers.-Stat. **104**, 183 [1926].
8. H. Rößler: „Feld- u. Vegetationsversuche auf austauschsauren Mineralböden." Landwirtschl. Vers.-Stat. **107**, 307 [1928].
9. A. Gehring: „Über die Düngewirkung von schwefelsaurer Magnesia in ihrer Abhängigkeit vom Kalkzustand des Bodens." Praktische Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz **6**, 287 [1929].
10. A. Gehring: „Neuere Anschauungen über die düngende Wirkung von magnesiumhaltigen Düngemitteln." Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, Teil A. **15**, 300 [1930].

11. Th. Asdonk: „Zur Frage der Magnesiadüngung.“ Ernährung d. Pflanze **1923**, 1.
12. A. Felber: „Die Magnesia als Düngemittel.“ Ernährung d. Pflanze **1919**, 73, 86.
13. O. Loew: „Die Lehre vom Kalkfaktor.“ Berlin 1914.
14. H. Kappen: „Die Bodenazidität.“ Berlin 1929.
15. M. Zehentner: „Zur Magnesiaversorgung der Pflanze.“ Praktische Blätter f. Pflanzenbau u. Pflanzenschutz 8, 1 [1930].
16. Th. Remy u. Liesegang: „Untersuchungen über die Rückwirkung der Kaliversorgung auf Chlorophyllgehalt, Assimilationsleistung, Wachstum und Ertrag der Kartoffeln.“ Landwirtschl. Jahrbch. **64**, 213 [1926].
17. K. Maiwald: „Wirkung hoher Nährstoffgaben auf den Assimilationsapparat. Versuch einer Klärung der physiologischen Zusammenhänge zwischen Farbe, Chlorophyllgehalt und Zusammensetzung des Kartoffellaubes unter dem Einfluß insbesondere verschiedener Formen der Kaligabe.“ Angew. Botanik **5**, 33.
18. K. Maiwald: „Wirkung hoher Kali- und Chlorgaben auf Wachstum, Blattgrüngehalt und Ertrag von Kartoffeln.“ Ztschr. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde. Teil A. **9**, 57 [1927].
19. A. Dhein: „Untersuchungen über Art und Wesen einiger Kalisalzwirkungen.“ Landwirtschl. Jahrbch. **70**, 255 [1929].
20. G. Bertrand: „Die relative Wichtigkeit von Schwefel und Phosphor für die Ernährung der Pflanze.“ Communication à l’Académie des Sciences. 9. Dez. 1929.
21. F. Boas: „Ionenwirkung und Leistung der Zelle.“ Biochem. Ztschr. **215**, 257 [1929].
22. A. Jacob: „Welche Vorzüge hat das schwefelsaure Kali gegenüber dem Chlorkalium?“ Kali **1926**, Heft 9 u. 13.
23. A. Becker: „Pflanzenphysiologische Betrachtung über die Form der Kalidüngung zu chlorempfindlichen Kulturen.“ Angew. Botanik **12**, 73 [1930].

Der Wandel des Stickstoffs in der grünen Pflanze.

Von Prof. Dr. G. KLEIN,

Biologisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh., Werk Oppau.

Neben dem Kohlenstoff kommt dem Stickstoff unzweifelhaft die größte Bedeutung bei der Pflanzenernährung zu. Das Interesse, das sich an seinen Wandel im Pflanzenorganismus knüpft, ist ein mehrfaches. Ein biochemisches, da die Art, wie die Pflanze den anorganischen Stickstoff in organische Form umwandelt, noch stark im Dunkeln liegt, ein physiologisches, insofern die drei wichtigsten Stoffgruppen der lebenden Zelle, die Eiweißkörper, die Nucleoproteide (die den Zellkern aufbauen) und die Phosphatide (die in den Grenzschichten des lebenden Plasmas bei der Regulation von Stoffaufnahme und -abgabe eine wesentliche Rolle spielen dürften) Stickstoff als wesentlichen Bestandteil im Molekül führen, und landwirtschaftlich, da der Stickstoff fast allgemein in Natur und Kultur als der wachstumsbegrenzende Faktor angesehen werden muß.

Von allen Stickstoffverbindungen, die im Boden vorliegen, kommen für die Pflanzenernährung praktisch wohl nur anorganische Verbindungen in Betracht. Alle organischen Stickstoffquellen, absterbende Pflanzenmassen, Stalldünger usw. werden erst durch die Tätigkeit der Bakterien und Pilze in anorganische Substanzen, Ammoniak, Kohlensäure, Wasser und Mineralstoffe zerlegt. Auch der größere Teil des Stickstoffs, der in anorganischer Form in den Boden gebracht wird, bleibt nicht in der gegebenen Form im Boden, sondern kreist jeweils in organischer Form in der Unzahl der Mikroorganismen, die den Boden beleben und verändern[1]; als Stick-

[1]) Überdies unterliegen auch, wie bekannt, die einzelnen anorganischen N-Formen dauernden bakteriellen Veränderungen, deren Qualität (Oxydation, Reduktion) und Quantität von vielen Faktoren beherrscht wird.

stoffnährquelle kommen nur Ammonsalze und Nitrate in Betracht. Auch Nitrite, die sicher durch bakterielle Umsetzung (Nitrifikation, Umwandlung von Ammoniak über Nitrit zu Nitrat und Denitrifikation, Reduktion von Nitrat über Nitrit zu Stickstoff) im Boden vorliegen, sind gute Nährstoffe, werden aber nur in sehr geringen Mengen von der Pflanze vertragen

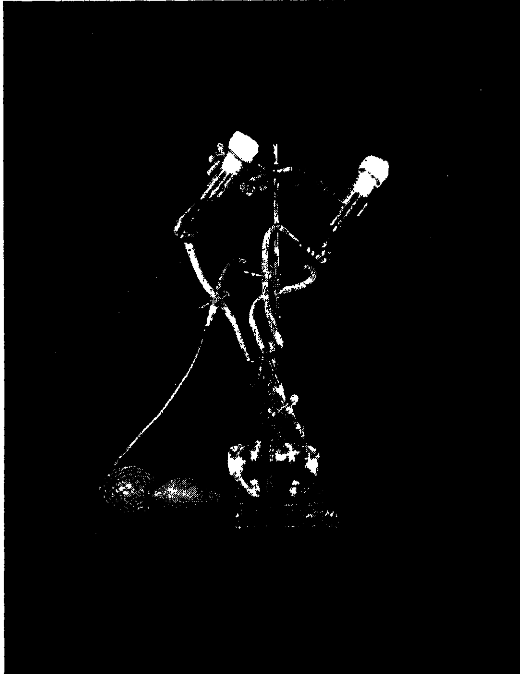


Abb. 1. Sterilisationsgefäß.

und wirken in höherem Maße giftig. Theoretisch müssen auch die durch Spaltung der hochmolekularen organischen Stickstoffverbindungen (Eiweißstoffe, Phosphatide usw.) entstehenden Aminosäuren, Amide, Purinkörper, Harnstoff u. a., soweit sie nicht vorher mikrobiell zerlegt werden, von der Pflanze aufgenommen und entweder direkt oder nach Spaltung in der Pflanze assimiliert werden. (Siehe S. 150.) Daneben konnte in letzter Zeit gezeigt werden, daß auch der Stickstoff, der in den

Humusstoffen (dem übrigbleibenden kohleähnlichen Rest von der Verwesung organischen Materials) noch vorhanden ist, durch Bodenpilze, die Mycelien unserer bekannten Waldpilze, weiter aufgeschlossen werden kann[2]). Dabei wird vorausgesetzt, daß der größte Teil der Stickstoffnährstoffe durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen wird. Wieviel von gasförmigen (NH_3) oder im Wasser gelösten (Regen, Tau) Stoffen (Nitrat, Nitrit, Ammoniak) durch die Blätter aufgenommen wird (Spaltöffnungen), ist noch nicht exakt festgelegt. Prinzipiell ist die Tatsache unbestritten.

Der jahrzehntelange Streit, ob Nitrate oder Ammonsalze bessere Nährsalze darstellen, hat folgende Klärung gebracht: Beide Stickstoff-Formen sind im wesentlichen gleich gut; vielfache Beobachtungen über schädigende Wirkungen des einen oder anderen beruhen darauf, daß die Ammondünger im allgemeinen physiologisch sauer wirken, indem das Ammoniak schneller verbraucht wird und dementsprechend die zugehörige, aus den betreffenden Salzen entstehende Säure überbleibt, die Nitrate physiologisch alkalisch wirken, insofern das Nitrat schneller aufgenommen wird und die alkalisch wirkenden Kationen sich anreichern (Prianischnikow[3]). In gut gepufferten Böden (bei Gegenwart von reichlichen Humusstoffen oder anderen Kolloiden) erscheinen diese Wirkungen nicht; hält man aber in Nährlösungen das p_H konstant, dann zeigt sich, daß Ammonsalze nur bei schwach sauerer bis neutraler Reaktion (p_H 5 bis 7) optimal wirken, Nitrate in einem viel größeren p_H-Bereich (p_H 4 bis 9), also einen weitaus größeren, günstigeren Wirkungsbereich haben. Für die Wirkung von Nitrat- und Ammonsalzen kommt also nicht nur die dabei entstehende Reaktion, sondern auch die spezifische Wirkung der Verbindung, ferner Salzwirkung, besonders Calciumsalze und manches andere, in Frage (Mevius,

---

[2]) Nikitinsky, Jahrb. wiss. Bot. 37 [1902]. — H. Süchting, Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 1, 113—154 [1922]; Bot. Centrbl. 2, 77 [1922]. — Elias Melin, Untersuchungen über die Bedeutung der Baummycorrhiza. Verlag Fischer, Jena 1925. — S. A. Waksman, Principles of soil Microbiology **1927**, 310. — M. C. Rayner, Mycorrhiza, London 1927, und New Phytol. **25**, **26**, 1926, 1927.

[3]) Prianischnikow, Ergebnisse der Biologie 1, 407 [1926]; Biochem. Ztschr. **207**, 341 usw. [1929].

Pirschle, Dikussar[4]). Im allgemeinen ist noch zu bemerken, daß auch das Ammon im Boden zum größten Teil durch Denitrifikation in Nitrat umgewandelt wird, und daß in der Pflanze das gesamte aufgenommene Nitrat, das in organische Form transformiert wird, wahrscheinlich erst zu Ammoniak reduziert wird. Wir finden im Organismus keinen einzigen organischen Stoff, in dem der Stickstoff in Oxydform

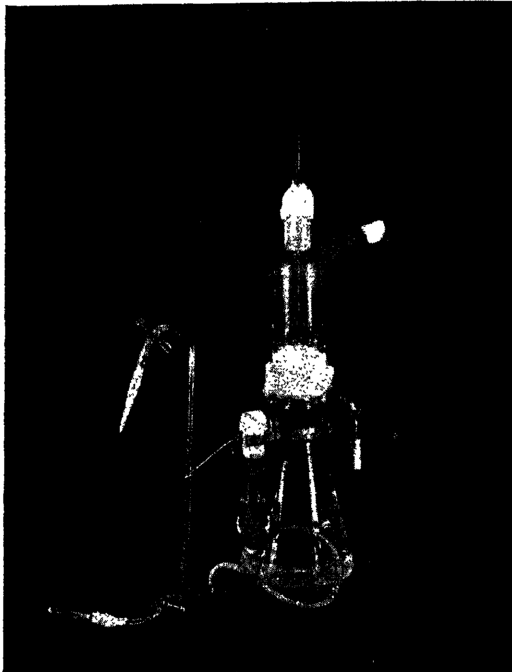


Abb. 2. Sterilisiertes Kulturgefäß.

vorliegt; alle organischen Verbindungen führen den Stickstoff in reduzierter Form, meist als Aminogruppe (NH_2).

Für das Studium der Assimilation von anorganischen Stickstoffverbindungen kann man nur mit absolut sterilen

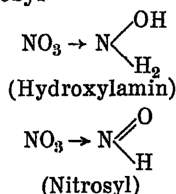
[4]) W. Mevius, Planta 6, 379 [1928]. — W. Mevius und Engel, ebenda 9, 1 [1929]. — Mevius u. Dikussar, Jahrb. wiss. Bot. 73, 633 [1930]. — Pirschlek, Ber. Dtsch. botan. Ges. 47, 86 [1929]. — J. G. Dikussar, Landwirtschaftl. Jahrb. 72, 79—104 [1930].

(bakterien- und pilzfreien) Pflanzenkulturen arbeiten. Die von uns (Klein und Kisser[5]) ausgearbeitete Methodik erlaubt ein absolut exaktes Arbeiten und wird für alle Fragen von Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelumsatz in der Pflanze von uns in großem Maßstabe benützt (Weißflog, Oppau) (s. Abb.). Bei Fütterung von Nitraten und Ammonsalzen in steriler Kultur läßt sich nun folgendes eindeutig feststellen: Ammoniak wird schneller umgesetzt und zum größten Teil schon in der Wurzel in organische Form übergeführt. Gegen die Stengel und besonders die jüngsten Triebe nimmt das Ammoniak sehr ab. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Fütterung von kleineren Mengen Nitrat. Dieses Bild wird bei all den Pflanzen verwischt, die Nitrat im Überfluß speichern, also bei den Ruderalpflanzen (Salpeterpflanzen) und den meisten Pflanzen unserer Feldkulturen, die durch die lange Kultur und starke Düngung sich an Nitrat angepaßt haben und dieses im Überschuß speichern, wie andere Pflanzen Silicium, Natrium, Chlor usw. Es wird also schon in der aufnehmenden Wurzel ein Teil der anorganischen Stickstoffverbindungen umgesetzt. Es ließ sich ferner in steriler Kultur zeigen (Klein und Kisser[6]), daß ähnlich wie bei Pilzen (Kostytschew, Klein[7]), das Nitrat vorerst zum Ammoniak reduziert wird.



$$NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow NH_3$$

Theoretisch wurden ja schon früher mehrere Möglichkeiten für diese Reduktion des Nitrates erörtert. Entweder die vollständige Reduktion zu Ammoniak, wie sie eben gekennzeichnet wurde, oder eine unvollständige Reduktion, die bei Hydroxylamin oder Nitrosyl



$$NO_3 \rightarrow N{<}^{OH}_{H_2}$$

(Hydroxylamin)

$$NO_3 \rightarrow N{<}^{O}_{H}$$

(Nitrosyl)

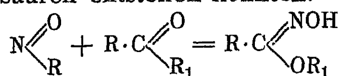
---

[5]) Klein u. Kisser, Die sterile Kultur höherer Pflanzen, Goebels Beitr. allgem. Bot. **1923**, H. 2.

[6]) Klein u. Kisser, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, math. naturw. Kl. A 1, **134**, 101.

[7]) Kostytschew u. Tswetkowa, Hoppe-Seyler **111**, 17 [1920]. — Klein, Eigner u. Müller, ebenda **159**, 201 [1926].

stehenbleiben könnte. Diese Verbindungen geben ja mit Ketonen oder Ketosäuren Isonitrosoverbindungen, durch deren Reduktion Aminosäuren entstehen könnten.



$$N{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow R\end{matrix}} + R\cdot C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow R_1\end{matrix}} = R\cdot C{\scriptstyle\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow OR_1\end{matrix}}$$

Ob diese Umwandlungen in der Pflanze stattfinden, ist noch nicht geklärt, wird aber von uns untersucht. Alle anderen

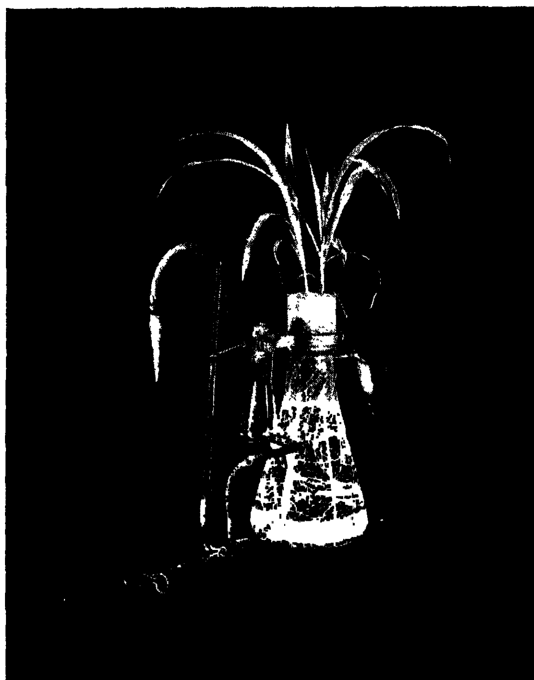


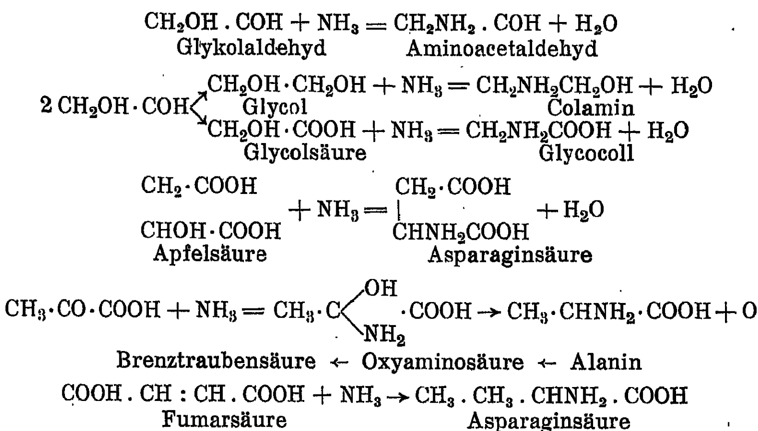
Abb. 3. Kultur nach Abheben der Kappe; (Wurzeln sichtbar).

Hypothesen, z. B. die Blausäurehypothese[8]), haben viele Argumente gegen sich.

Die wichtigste Frage also, wie die anorganischen Stickstoffverbindungen in organische Form transformiert werden, ist noch nicht geklärt. Sicher ist, daß die Bausteine des Eiweiß-

[8]) Franzen, Treub, Rosenthaler, s. Benecke-Jost, Pflanzenphysiologie Bd. I, S. 247.

moleküls eine Reihe von Aminosäuren sind, denn sowohl durch chemischen wie enzymatischen Abbau der verschiedensten Eiweißkörper kommt man schließlich immer zu einer Reihe von Aminosäuren. Auch beim Abbau von Reserve-Eiweiß in der Pflanze (bei der Keimung der Samen), ebenso wie beim Aufbau in den reifenden Samen, werden sie gefunden. Ebenso ist sicher, daß die Aminosäuren beim weiteren Abbau (siehe später) Ammoniak und stickstofffreie Kohlenstoffgruppen liefern. Betrachten wir den vorläufig wahrscheinlichsten Weg der Bildung von Aminosäuren mit NH_3, so sind als Kohlenstoffskelette hierfür mehrere möglich, nämlich Oxyaldehyde und Oxysäuren, Ketosäuren und ungesättigte Säuren.



$$CH_2OH.COH + NH_3 = CH_2NH_2.COH + H_2O$$
Glykolaldehyd — Aminoacetaldehyd

$$2\,CH_2OH\cdot COH \left\langle \begin{array}{l} CH_2OH\cdot CH_2OH + NH_3 = CH_2NH_2CH_2OH + H_2O \\ CH_2OH\cdot COOH + NH_3 = CH_2NH_2COOH + H_2O \end{array}\right.$$
Glycol — Colamin; Glycolsäure — Glycocoll

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot COOH \\ CHOH\cdot COOH \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2\cdot COOH \\ | \\ CHNH_2COOH \end{array} + H_2O$$
Apfelsäure — Asparaginsäure

$$CH_3\cdot CO\cdot COOH + NH_3 = CH_3\cdot C\left\langle\begin{array}{l} OH \\ NH_2 \end{array}\right.\cdot COOH \rightarrow CH_3\cdot CHNH_2\cdot COOH + O$$
Brenztraubensäure ← Oxyaminosäure ← Alanin

$$COOH.CH:CH.COOH + NH_3 \rightarrow CH_3.CH_3.CHNH_2.COOH$$
Fumarsäure — Asparaginsäure

Von diesen Möglichkeiten hat vorläufig nach allen bisher vorliegenden Tatsachen (Neubauer und Fromherz usw.[9]) die Reaktion von Ketosäuren und NH_3 zu Oxyaminosäuren und deren Umlagerung zur Aminosäure die beste Fundierung. Damit ist allerdings noch nicht erwiesen, daß zum Aufbau von Aminosäuren nur anorganische N-Verbindungen, speziell nur NH_3, verwertet wird. Es ist ebenso wohl möglich, daß auch organische N-Verbindungen einfacher Natur direkt zum Auf-

---

[9]) Neubauer u. Fromherz, Liebigs Ann. **307**, 146 [1899]; Chem. Ber. **36**, 2525 [1903]; Hoppe-Seyler **67**, 482 [1910]. — Embden u. Schmitz, Biochem. Ztschr. **29**, 423 [1910]. — Neubauer u. Fromherz, Hoppe-Seyler **70**, 326 [1911]. — Embden u. Schmitz, Biochem. Ztschr. **38**, 393 [1912]. — Knoop, ebenda **122**, 200 usw. [1922].

bau verwertet werden können, z. B. Harnstoff. Hierfür sprechen die rein chemischen Untersuchungen und neuere physiologische Befunde. (Siehe S. 144.)

Wenn nun wirklich die Aminosäuren die Bausteine des Eiweißmoleküls sind, müßte leicht gezeigt werden können, daß sie selbst vom Organismus leicht und glatt zum Aufbau von Eiweißkörpern verwertet werden. Eine Überprüfung dieser

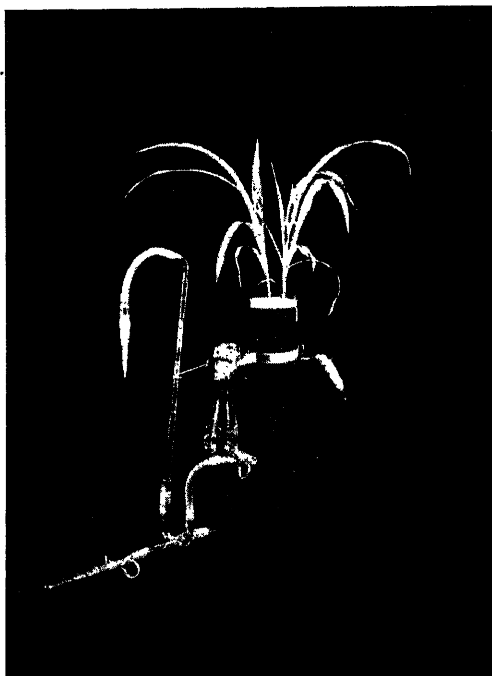


Abb. 4. Wie Abb. 3, jedoch die Wurzeln normal verdunkelt.

Frage ist nur mit absolut sterilen Kulturen möglich, da sonst, wie auch im Boden, die Aminosäuren vorher durch Bakterien und Pilze gespalten werden und wieder NH_3 als einziges N-Produkt überbleibt. Aber auch in steriler Kultur besteht die Möglichkeit, daß die Aminosäuren zwar aufgenommen, aber dann im Organismus ebenfalls gespalten werden; denn da die Eiweißkörper aus einer größeren Anzahl von verschiedenen

hoch zusammengesetzten Aminosäuren (bis zu 19) bestehen, ist es klar, daß man sich bei Fütterung von einer oder wenigen Aminosäuren den direkten, vollständigen Aufbau der Eiweißkörper nicht vorstellen kann. Selbst wenn man alle bei der fermentativen Spaltung von Eiweißkörpern entstehenden Aminosäuren bieten wollte, ist zum mindesten eine teilweise Spaltung unausbleiblich. Aus serologischen und anderen Untersuchungen wissen wir, daß gerade die Konstitution der Eiweißkörper für die Spezies, fürs Individuum, für die Organe und Gewebe desselben Organismus, ja selbst für die einzelne morphologisch- und physiologisch-spezifisch ausgerüstete Zelle des vielzelligen Organismus spezifisch ist. Daß dies möglich ist, erbringt die einfache Berechnung, daß ohne Berücksichtigung der einzelnen Mengen der Aminosäuren, die den Eiweißkörper aufbauen, wenn man nur die Kombination der 19 möglichen Aminosäuren im Auge hat, 1216×10^{17} Kombinationen denkbar sind. In welcher Form und Menge also immer man Aminosäuren bietet, niemals werden sie gerade in der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung vorhanden sein, die zum gerade nötigen Aufbau der Eiweißkörper der verschiedenen Zellen, Gewebe und Organe einer Pflanze benötigt werden, woraus sich ergibt, daß bei Fütterung von Aminosäuren nur diejenigen und die Mengen direkt aufgenommen werden, an denen gerade Bedarf ist, während alle anderen erst ab- und umgebaut werden müssen. Trotz dieser Bedenken untersuchen wir die Verwertbarkeit einzelner Aminosäuren, Amide usw. als einzige N-Quelle in steriler Kultur und können vorläufig feststellen, daß sie zum Teil schlecht verwertbar sind (Glykokoll, Alanin), zum Teil aber gut (Asparagin, Asparagin- und Glutaminsäure). Eine ausführliche Darstellung dieser Verhältnisse wird später erfolgen. (Weißflog).

Man sieht aber, daß die wesentlichsten Punkte unserer Kenntnisse über den Aufbau der lebenswichtigen Aminosäuren noch nicht genügend fundiert sind.

Während man nun bis vor kurzem annahm, daß in den vegetativen Organen der Pflanze, unter normalen Verhältnissen, die einmal aufgebauten Eiweißkörper kaum mehr verändert werden, läßt sich durch die Untersuchungen des letzten Jahrzehntes schon eindeutig sagen, daß ebenso wie im Tierkörper, nur in relativ weitaus geringerem Ausmaße, die Eiweißkörper dauernd abgebaut (Eiweißreserven) und im selben Organ bzw. in anderen Organen wieder aufgebaut werden. Nur ein geringer

Teil des Eiweiß im Organismus ist direkt Plasma (also lebende Substanz) aufbauend, der größere Teil liegt jeweils als Reservestoff vor und wird als solcher nach Bedarf abgebaut, wandert in einfachen, für die Membranen durchlässigen Bausteinen an

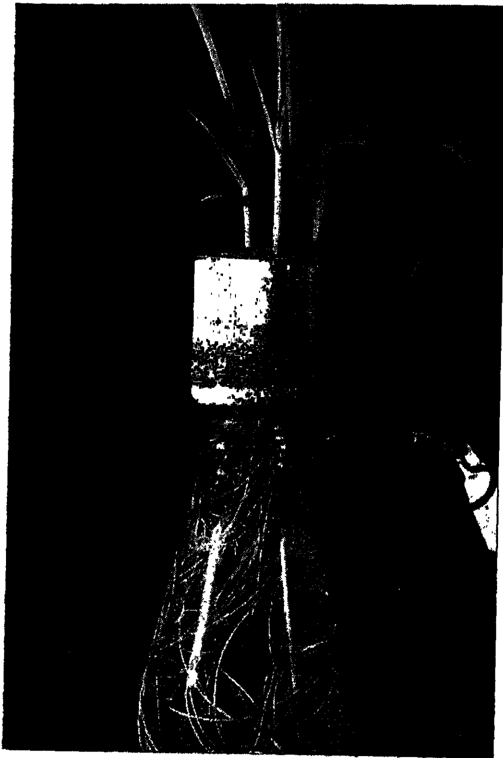
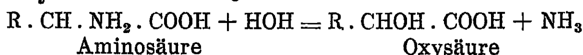


Abb. 5. Kulturgefäß, Mittelteil mit Abschluß gegen das Außenmedium.

die Orte des Bedarfs und wird dort wieder zum Aufbau verwertet. Diese Prozesse spielen sich, wie schon lange bekannt, im größten Maßstab bei der Keimung der Samen (Prianischnikow[10])) und beim Aufbau junger Samen in der reifenden Frucht, bei der Entleerung aller übrigen Reserve-

[10]) Prianischnikow, Ber. Dtsch. botan. Ges. 40, 242 [1922]. — Smirnow, Biochem. Ztschr. 137, 1 [1923].

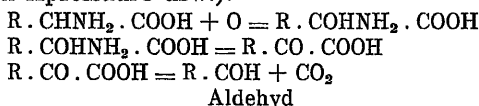
stoffbehälter (Zwiebeln, Knollen, Rinde im Frühjahr) und bei der Wanderung der Stoffe von alten in junge Blätter ab (Chibnall, Mothes[11]). Ein Teil der dabei entstehenden Aminosäure wird an Ort und Stelle oder abtransportiert an die Orte des Verbrauches wieder zu Eiweißkörpern aufgebaut, der andere Teil aber verfällt dem Angriff der Zelle und wird abgebaut. Die Wege dieses Abbaues sind mannigfaltig[12]). 1. Die Aminosäuren können hydrolytisch desaminiert werden, es entstehen Oxysäuren und NH_3.



$$R.CH.NH_2.COOH + HOH = R.CHOH.COOH + NH_3$$

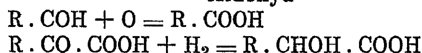
Aminosäure Oxysäure

2. Sie werden oxydativ desaminiert, es entstehen NH_3 und Ketosäuren, die weiter unter Abspaltung von Kohlensäure zu Aldehyd zerfallen, der wahrscheinlich in der höheren Pflanze zur zugehörigen Säure oxydiert wird (Bernsteinsäure), oder die Ketosäuren werden direkt zu Oxysäuren reduziert (Entstehung von Apfelsäure usw.).



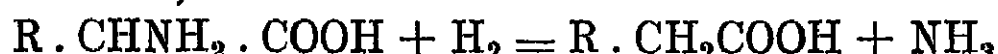
$$R.CHNH_2.COOH + O = R.COHNH_2.COOH$$
$$R.COHNH_2.COOH = R.CO.COOH$$
$$R.CO.COOH = R.COH + CO_2$$

Aldehyd



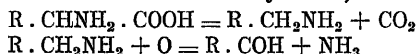
$$R.COH + O = R.COOH$$
$$R.CO.COOH + H_2 = R.CHOH.COOH$$

3. Die Aminosäuren werden reduktiv desaminiert, es entstehen die entsprechenden Carbonsäuren (Valerian- und Capronsäure usw.).



$$R.CHNH_2.COOH + H_2 = R.CH_2COOH + NH_3$$

4. Es tritt Decarboxylierung ein, wobei nur die Säuregruppen abgespalten werden, und die entsprechenden Basen (Amine) entstehen (Isobutylamin aus Valin und Isoamylamin aus Leucin). Durch oxydative Desaminierung dieser Amine könnten weiterhin die zugehörigen Aldehyde und Säuren entstehen (Isovaleriansäure aus Isoamylamin).



$$R.CHNH_2.COOH = R.CH_2NH_2 + CO_2$$
$$R.CH_2NH_2 + O = R.COH + NH_3$$

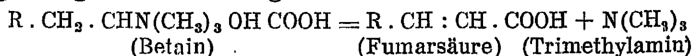
5. Die Aminosäuren können durch erschöpfende Methylierung in die zugehörigen Betaine übergehen (Glykokoll in Methylbetain, Prolin in Stachydrin usw.), die in ihrer Konstitution

---

[11]) Chibnall, Biochemical Journ. 16, 344, 599 [1922]; 16, 608 [1923]; 18, 387, 395, 405 [1924]. — Mothes, Planta 1, 472 [1926].

[12]) Klein u. Steiner, Jahrb. wiss. Bot. 68, 602 [1928]. — M. Steiner u. H. Löffler, ebenda 71, 463 [1929].

als Vertreter der einfachsten Alkaloide zu bezeichnen sind. Die Betaine selbst können durch Abspaltung von Aminen in ungesättigte Säuren übergehen.



$$R.CH_2.CHN(CH_3)_3OH\,COOH = R.CH:CH.COOH + N(CH_3)_3$$

(Betain) (Fumarsäure) (Trimethylamin)

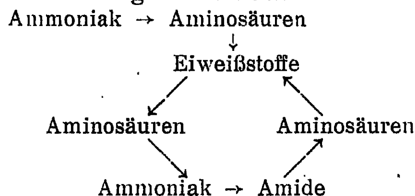
Während bei 4. und 5. als Endprodukte N-haltige Basen auftreten, die dem NH_3 homolog sind, tritt in den ersten drei Fällen immer wieder, neben organischen Säuren, als Endprodukt NH_3 auf.

Daß die im Pflanzenorganismus vorliegenden Oxysäuren, speziell Apfel- und Oxalsäure, auf dem Wege der oxydativen Desaminierung entstehen, ist in den letzten Jahren besonders durch Ruhland[13]) und Schüler belegt worden. Ebenso konnten wir die durch reduktive Desaminierung entstehenden Carbonsäuren in Pflanzen, besonders intensiv in Blüten, nachweisen, worüber später noch berichtet wird. Entstehung und Auftreten von Aminen (durch Decarboxylierung) in stark eiweißveratmenden Organen (besonders Blüten, aber auch Blättern) wurden von Klein und Steiner[12]) eingehend untersucht. In über 100 untersuchten Arten wurden 42 als aminführend befunden. Eindeutig festgestellt sind Methylamin, Dimethylamin und besonders häufig Trimethylamin, Isobutylamin und Isoamylamin, die zum Teil gasförmig in die Luft abgegeben werden. Besonders die dauernd aus allen vegetativen Organen aminabgebenden Chenopodium vulvaria und Mercurialisarten verdienen Interesse. Alle anderen Amine, die sich von zugehörigen Aminosäuren ableiten würden, fehlen. Ebenso konnten von uns in letzter Zeit Diamine (Putrescin aus Ornithin und Cadaverin aus Lysin) und die aus den aromatischen Aminosäuren stammenden aromatischen Amine (Phenyläthylamin aus Phenylalanin, Tyramin aus Tyrosin und Histamin aus Histidin) aufgefunden werden.

Das Vorkommen von Betainen in Pflanzen ist ja immer wieder festgestellt worden, ebenso wurde ihre Genese aus den zugehörigen Aminosäuren wiederholt diskutiert (Methylbetain aus Glykokoll, Stachydrin aus Prolin usw.); über die spezielle Biogenese dieser Körper soll später berichtet werden. Während die in den ersten drei Prozessen entstandenen Säuren als Salze abgebunden erhalten bleiben oder weiter gespalten, auch zum Teil zum Aufbau irgendwie wieder verwendet werden, würde

[13]) Ruhland u. Wetzel, Planta 1, 558 [1926]; 3, 765 [1927]; 7, 503 [1929] usw.

das gleichzeitig entstehende NH_3 auf den Organismus als Gift wirken. Gerade das NH_3, der einzige anorganische N-Baustein, ist ja von allen im Stoffwechsel entstehenden Substanzen am häufigsten schädigend (Schädigung von etiolierten Pflanzen usw.). Dies jeweils entstehende NH_3 wird auf verschiedene Weise entgiftet bzw. weiterverwendet. Es findet sich zum Teil an die aus demselben Prozeß entstehenden organischen Säuren (in besonderen Mengen vorhanden bei den sogenannten Säurepflanzen Rumex, Oxalis, Rheum, Mesembryanthemen und Kakteen) gebunden, z. T. wird es direkt zur Synthese von Aminosäuren wieder verwendet; es könnte, ähnlich wie im Säugetierorganismus, zu Harnstoff umgewandelt werden und es wird immer, wenn noch Kohlehydratreserven vorhanden sind, zum Aufbau von Amiden verwendet. Gerade diese Erscheinung ist für die höhere Pflanze charakteristisch und spezifisch. Nach den eingehenden Untersuchungen von Prianischnikow, Mothes u. a. wird alles NH_3, das nicht direkt zur Eiweißsynthese weiterverwertet werden kann, mit den Aminosäuren (Asparagin- oder Glutaminsäure) zu den Amiden (Asparagin und Glutamin) umgelagert, die als vorübergehende organische N-Reserve (in großen Mengen bei der Keimung der Samen, aber auch im Blattstiel usw.) abgelagert werden. Bei Zunahme von Kohlehydraten (unter natürlichen Verhältnissen im Licht) wird das NH_3 aus der Amidogruppe wieder abgespalten und ebenso, wie die freiwerdende Asparaginsäure, wieder zum Eiweißaufbau weiterverwendet. Es besteht also ein beständiger Kreislauf.

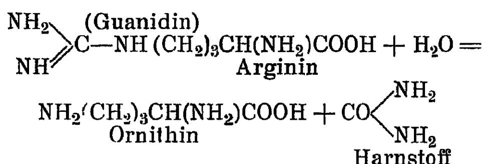


(Prianischnikow nennt mit Recht das NH_3 das Alpha und Omega des N-Stoffwechsels.)

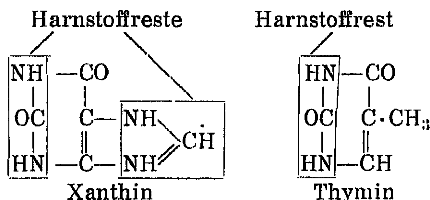
Die Amide spielen dabei die Rolle als NH_3-Entgifter und N-Reserve. Beim Eiweißabbau entsteht aber auch häufig Harnstoff, dessen Physiologie wir in den letzten Jahren eingehend studierten (Klein-Tauböck[14]). Während Harnstoff früher

[14]) Klein u. Tauböck, Ö. B. Z. 76, 43, 195 [1927]; Jahrb. wiss. Bot. 73, 193 [1930].

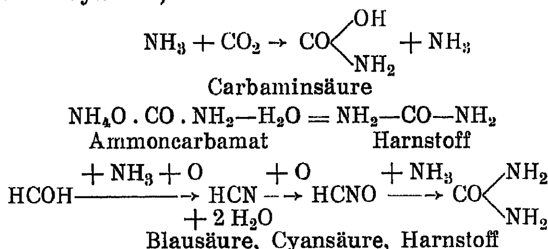
nur als tierisches Stoffwechselprodukt bekannt war und vor noch nicht langer Zeit in Pilzen und Bakterien gefunden wurde[15]), ist er nach unseren Untersuchungen auch in der höheren, grünen Pflanze sehr häufig. Es wurden bisher etwa 68 harnstoffführende Pflanzen festgestellt. Seine Entstehung ist auf verschiedenen Wegen möglich. 1. Aus der vielleicht in jedem Pflanzeneiweiß vorhandenen Diaminosäure Arginin. Arginin wird von der Pflanze in steriler Kultur leicht aufgenommen und gespalten, wobei Harnstoff frei wird. Der Pflanzenharnstoff dürfte zum größten Teil diesem Arginin entstammen.



2. Aus Purin- und Pyrimidinkörpern.



3. Aus verschiedenen Aminosäuren, z. B. Serin, was auch rein chemisch Bergmann glaubhaft machen konnte. 4. Analog, wie man es für den Tierorganismus annimmt und chemisch auf verschiedenen Wegen realisieren konnte, aus NH_3 über Carbamate oder Cyanate,



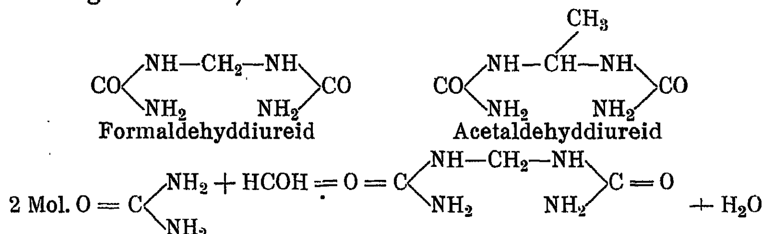
die letzteren Möglichkeiten werden noch geprüft.

---

[15]) Iwanoff, Biochem. Ztschr. 135, 1; 136, 1; 142, 62 [1926]. — Kiesel, Erg. Biol. 2, 257 [1927].

Da in den höheren Pflanzen fast überall das harnstoffspaltende Ferment Urease gefunden wurde, ist es selbstverständlich, daß der größte Teil des jeweils entstehenden Harnstoffs durch die Urease schnell wieder zu NH_3 gespalten wird. Auch von außen in steriler Kultur gebotener Harnstoff, den die Pflanze leicht aufnimmt, wird in der Pflanze sehr schnell zu NH_3 gespalten. Füttert man mit größeren Harnstoffmengen, so reichert sich das NH_3 derart an, daß die bekannten NH_3-Vergiftungserscheinungen auftreten und die Pflanze unter Bräunung zugrunde geht. So ist die schädigende Wirkung bei zu starker Harnstoffdüngung zu erklären. Bei Unterbrechung der Harnstoff-Fütterung verschwindet der gesamte aufgenommene Harnstoff in kurzer Zeit vollständig.

Von dem in der Pflanze gefundenen Harnstoff ist nur der geringste Teil als freier Harnstoff vorliegend, also gerade die Menge, die eben entstanden und noch nicht verändert wurde (bei Sojakeimlingen beispielsweise 0,01% des Frischgewichtes, etwa 2% des gesamten, vorgefundenen Harnstoffs; in diesem Fall etwa 0,5% des Frischgewichtes). Aller übrige Harnstoff liegt an Aldehyde gebunden vor. Wir haben hier vielleicht das schönste Beispiel eines natürlich vor sich gehenden Abfangprozesses, in dem zwei unbeständige Verbindungen des Organismus, die sonst sofort weiter verändert werden, sich zu einem beständigen Produkt zusammenlagern. Von diesen U r e i d e n wurden bisher in der Pflanze nur zwei gefunden. In grünen, belichteten Organen hauptsächlich Formaldehydureid (Formaldehyd aus der Assimilation stammend), in chlorophyllfreien oder grünen, verdunkelten Organen Acetaldehydureid (aus der Atmung stammend).



Möglicherweise liegen auch Glukoureide, also Verbindundungen von Harnstoff mit Zuckern vor. Diese stabilisierten Harnstoffkörper bleiben längere Zeit im Organismus erhalten, werden aber zu bestimmten Zeiten auch wieder angegriffen und verschwinden.

Dieser vom Organismus ausgeführte Abfangprozeß wurde nun von uns zum neuerlichen Beleg des Entstehens von Formaldehyd bei der Kohlensäureassimilation benützt. Bei künstlicher Zufuhr von Harnstoff zur Wasserpflanze Elodea (Wasserpest) unter günstigen Assimilationsbedingungen, erhält man mehrfach größere Aldehydmengen als Formaldehydureid als mit unserem früheren Abfangverfahren (Klein und Werner usw.[16]). Eine vollständige Bilanz des Harnstoff-Stoffwechsels im Organismus war auf Grund der ersichtlichen, zahlreichen mitsprechenden Komponenten noch nicht möglich.

Ein besonderes Interesse unter allen N-haltigen Substanzen des Pflanzenorganismus haben von jeher die schon längst als Gift- und Heilstoffe bekannten Alkaloide auf sich gezogen. Es wäre zu verlockend, an den einfachen Alkaloiden zu zeigen, mit welch einfachen Mitteln die Pflanze aus den im vorher beschriebenen Eiweißstoffwechsel entstehenden Bausteinen die Alkaloide aufbaut. Hierüber soll eingehend an zahlreichen eigenen Untersuchungen später einmal zusammenfassend berichtet werden. Über biologische Synthese und Stoffwechsel der eingangs erwähnten Purinkörper und Phosphatide ist noch viel zu wenig bekannt, als daß in diesem Zusammenhang darüber gesprochen werden könnte. Der Zweck dieser Ausführungen war, in wenigen Strichen, soweit bisher bekannt, den so vielfältigen Wandel des N in der höheren Pflanze zu skizzieren.

---

16) Klein u. Werner, Biochem. Ztschr. 168, 361 [1926]; Planta 7, 422 [1929]; Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung Abt. A 12, H. 5/6 [1929]. — G. Pollacci u. M. Bergamaschi, Estr. d. Atti d. Instituto Botan. d. Univ. d. Pavia, IV, Vol. I [1929].

Über einige neuere und bemerkenswerte Futtermittel des Handels und ihre praktische Bedeutung.

Von Prof. Dr. M. Kling.
Landwirtschaftliche Kreisversuchsstation Speyer.

Wir haben an der Landwirtschaftlichen Kreisversuchsstation Speyer seit Jahrzehnten den Handelsfuttermitteln unsere besondere Aufmerksamkeit gewidmet und neuere auf dem Markte erscheinende oder sonst bemerkenswerte Futtermittel sehr eingehend untersucht. Wir haben diese Futtermittel im Landwirtschaftlichen Jahrbuch für Bayern in gewissen Zeitabständen eingehend besprochen, und schließlich habe ich in meinem im Jahre 1928 im Verlage von Eugen Ullmer, Stuttgart, erschienenen Buch über „Die Handelsfuttermittel" über alle, sowohl von uns als auch von anderen landwirtschaftlichen Versuchsstationen ausgeführten Arbeiten und Erfahrungen über Futtermittel, die in diesem Jahrhundert in den Verkehr gebracht wurden, berichtet. Mittlerweile haben wir wieder eine Anzahl neuerer Futtermittel, die im Handel erschienen sind, untersucht. Diese müssen, wenn sie in den Verkehr gebracht werden, nach dem Futtermittelgesetz beim Reichsministerium für Ernährung und Landwirtschaft angemeldet werden unter Angabe der Benennung, der Art der Herstellung und des Gehaltes an wertbestimmenden Bestandteilen (ganze Futtermittelanalyse).

Maisschrot und Maiskleie. Maisschrot muß sämtliche Bestandteile des Maiskornes enthalten; es darf zu dem geschroteten Mais nichts hinzugesetzt und von ihm nichts entfernt werden. Vor allem darf dem geschroteten Mais nicht ein Teil des Maismehles entzogen werden. In letzter Zeit im Handel befindliche südafrikanische oder afrikanische Maisschrote entsprachen vielfach nicht diesen Anforderungen; sie waren teilweise (bis zu 10% und mehr) entmehlt und mit kleineren oder größeren Mengen Maisspindelmehl durchsetzt. So enthielt z. B. eine solche Probe 8,1% Protein.

3,2% Fett und 51,2% Stärkemehl, während normale Maisschrote im Mittel 65% Stärkemehl aufweisen. Auch reichlich viel Maisspindelmehl wurde in dieser Ware nachgewiesen. Andere Maisschrote dieser Art enthielten etwa 5% Maisspindelmehl und 58—59% Stärkemehl. Auch sie sind als Maisschrot nicht lieferbar und wesentlich weniger wert als die unentmehlten Schrote. Von anderer Seite wurden diese Futtermittel richtig als Maiskleie bezeichnet. So enthielt z. B. eine solche Maiskleie 9,8% Rohprotein und 59,4% Stärkemehl. In anderen Proben dieser Art wurde ein geringerer oder größerer Gehalt an Maisspindelmehl nachgewiesen. Eine solche Probe enthielt z. B. 7,7% Protein und 12,9% Rohfaser bei einem Gehalt von etwa 25% Maisspindelmehl. Man glaubte früher, daß der Zusatz von Maisspindelmehl bis zu einer gewissen Höhe als Denaturierungsmittel für diese stärkemehlreichen Produkte zur Verbilligung des Zollsatzes erlaubt sei; es ist dies jedoch nicht zutreffend; solche Mehle müssen u. a. mit 2% Kohlenstaub denaturiert werden, sofern sie nicht mindestens 5% Rohfaser enthalten. Der Zusatz von Maisspindelmehl zur Maiskleie muß also nach den Ausführungsbestimmungen des Reichsfuttermittelgesetzes deklariert werden.

Trieur-Hafer, Ausputz-Hafer. In letzter Zeit ist in der Pfalz wiederholt „Trieur-Hafer“ oder „Ausputz-Hafer“ verkauft worden. In einem Falle soll ein Pferd nach Verabreichung dieses Hafers verendet sein, in einem anderen Falle wurde die Aufnahme dieses Futtermittels von Pferden verweigert. In den Proben dieses Hafers fanden wir neben weißem und gelbem Hafer sehr viel schwarzbraunen Hafer, der vielleicht eine Kreuzung von gelbem Hafer und Flughafer ist, außerdem etwas Roggen, Fruchtschalen von Unkräutern, Stroh-, Stengel- und Spreuteile und 3% Mutterkorn. In einem anderen Fall stellten wir folgende Zusammensetzung fest: 53,1% schwarzbraunen Hafer, 38,5% weißen Hafer, 2,8% Roggen, 1,4% Gerste, 1,9% Stengelteile und 2,3% Mutterkorn. Es ist anzunehmen, daß die schlechte Wirkung dieses Hafers auf das Vorhandensein von Mutterkorn zurückzuführen ist, das bekanntlich ein starkes Gift enthält. Dieser „Ausputz- oder Trieur-Hafer“ ist deshalb als Futtermittel nicht zu verwenden und im Sinne des Futtermittelgesetzes als Futtermittel nicht lieferbar. Der Verkäufer macht sich nach § 12, Abs. 3 des Futtermittelgesetzes strafbar, wenn er diese Ware als Futtermittel in den Verkehr bringt.

Spitzwegerichsamen. Beim Reinigen von Kleesamen in den Reinigungsanlagen fallen größere Mengen von Spitzwegerichsamen an, die als Futtermittel in den Verkehr gebracht werden. Wir untersuchten solche aus einer pfälzischen Reinigungsanlage stammenden Abfälle, die aus 97,3% meist gut ausgebildeten Samen von Spitzwegerich (Plantago lanceolata) und 2,7% Kleesamen, Möhrensamen (Daucus Carota), Stengelteilen und anderen Verunreinigungen bestanden. Wir fanden 16,7% Rohprotein, 6,4% Fett, 34,6% stickstofffreie Extraktstoffe und 23,1% Rohfaser. (Ausführliche Analyse siehe Tabelle auf S. 162 unter Nr. 1.) Die Verdauungswerte der stickstoffhaltigen Stoffe (auf künstlichem Wege mittels Pepsinsalzsäure bestimmt) betrugen für Rohprotein 73,8 für Reineiweiß 70,4. Es berechnet sich für diese Samen ein Gehalt von 10,2% verdaulichem Eiweiß und 58,8 kg Stärkewert von 100 kg. Man kann diese Samen bezüglich ihres Futterwertes mit geringem Hafer oder Hirsesamen vergleichen. Wir haben empfohlen, diese Abfälle möglichst fein zu mahlen und nur in dieser Form zu verfüttern, damit die Unkrautsamen, die noch größtenteils unverdaut und keimfähig den Darmkanal der Tiere passieren dürften, nicht auf den Düngerhaufen gelangen und zur Verunkrautung der Felder Anlaß geben können. Hiergegen hat Herr Dr. Walther Fischer, Landsberg a. d. W., eingewandt, daß sich die feinen Samen nur schlecht vermahlen lassen, daß die Mahlsteine verkleben und die Mühlen stark abgenützt werden. Er empfiehlt deshalb, die Samen in gedämpftem Zustande zu verfüttern. Wir haben daraufhin nochmals eine Probe von unbehandelten und gedämpften Samen, welch' letztere durch Trocknen an der Luft auf denselben Wassergehalt gebracht waren wie die unbehandelten, untersucht. Dieser Abfall bestand aus 91,0% Samen von Spitzwegerich, 7,8% Rotkleesamen und 1,2% anderen Unkrautsamen, Stengelteilchen usw. Die Keimfähigkeit der unbehandelten Samen betrug 97%, diejenige der gedämpften Samen 0%. Das Dämpfen hat also die Keimfähigkeit vollständig vernichtet. Die chemische Zusammensetzung der unbehandelten und gedämpften Samen ist ungefähr dieselbe (Tabelle unter Nr. 2 und 3) und deckt sich auch im großen und ganzen mit der vorher besprochenen Analyse. In der Verdaulichkeit, wenigstens der stickstoffhaltigen Stoffe, bestehen jedoch größere Unterschiede. Diese treten um so schärfer hervor, wenn man die Verdaulich-

Nr.	Bezeichnung der Futtermittel	H_2O %	Roh-prot. %	Roh-fett %	N-fr. Extr.-Stoffe %	Roh-faser %	Asche %	Rein-eiw. %	Verd. Eiw. %	V.-C. f. Roh-prot.	V.-C. f. Rein-eiw.	CaO %	P_2O_5 %	Sand %	Sonstige Bestandteile und Bemerkungen
1	Spitzwegerichsamen, Pfalz	16,4	16,7	6,4	34,6	23,1	2,8	14,5	10,2	73,8	70,4	0,38	1,04	0,1	
2	dto. Landsberg a. W., unbehandelt . .	10,9	18,1	7,8	37,3	22,6	3,3	15,5	10,7	73,4	68,9	—	—	0,1	
3	dto. Landsberg a. W., gedämpft . . .	11,0	17,8	8,5	37,3	22,2	3,2	16,9	9,3	57,0	54,8	—	—	0,1	
4	„Italien. Maiskeimkuchen"	9,6	15,2	7,9	54,4	6,9	6,0	—	—	—	—	—	—	0,5	
5	Brennereitrockenhefe . .	10,0	46,5	0,4	35,7	0,6	6,8	38,8	35,3	92,5	91,0	0,57	1,58	0,5	
6	Johannisbrotkern-Keimmehl	8,1	47,4	6,4	29,5	3,1	5,5	45,6	42,8	93,9	93,7	1,20	2,00	0,2	
7	Kleinfische	13,5	58,7	2,8	1,1	0,7	23,2	—	—	—	—	—	5,62	3,3	12,3 % $Ca_3(PO_4)_2$ 4,1 % NaCl.
8	Buttermilchflocken	6,6	32,8	5,6	45,0	—	10,1	29,6	28,1	95,4	94,6	3,56	2,46	0	39,9 % Milchzucker 5,1 % Milchsäure
9	Backmalzabfälle	11,2	10,3	2,5	50,2	19,8	6,0	—	—	—	—	—	—	0,7	16,1 % Stärkemehl
10	Abfall von der Mehlwurmzüchterei	11,2	15,0	1,4	47,6	16,3	8,5	11,4	5,8	62,1	50,3	—	—	0,4	11,0 % Stärkemehl

keit der ganzen Samen mit den zermahlenen Samen (1 mm) vergleicht. Wir fanden:

	Unbehandelte Samen gemahlen	Unbehandelte Samen ganz	Gedämpfte Samen gemahlen	Gedämpfte Samen ganz
Verdauliches Rohprotein . . .	13,3%	5,4%	10,1%	3,5%
Verdauliches Reineiweiß . . .	10,7%	2,8%	9,3%	2,6%
V.-C. für Rohprotein	73,4	29,9	57,0	19,7
V.-C. für Reineiweiß	68,9	18,0	54,8	15,5

Die unbehandelten Samen sind also reicher an verdaulichem Eiweiß, was darauf zurückzuführen ist, daß durch den Dämpfprozeß ein Teil des verdaulichen Eiweisses ausgewaschen oder unlöslich gemacht wird. Der Unterschied ist aber wesentlich größer in den gemahlenen gegenüber den ganzen Samen sowohl von den unbehandelten wie von den gedämpften Proben.

Für die Praxis kommen nur zwei Möglichkeiten in Betracht; entweder werden die unbehandelten gemahlenen Samen verfüttert oder die gedämpften ganzen Samen. Der Gehalt an verdaulichem Eiweiß beträgt in den ersteren 10,7%, in den letzteren aber nur 2,6%. Wie vorauszusehen war, wird durch den Dämpfprozeß und Verfüttern der ganzen Samen die Verdaulichkeit der stickstoffhaltigen Stoffe ganz erheblich herabgedrückt. Das hat darin seinen Grund, daß die Verdauungssäfte durch die harten Samenschalen der Wegerichsamen nicht in das Innere eindringen können. Mit den anderen Nährstoffen wird es jedenfalls ähnlich bestellt sein. Man wird deshalb, wenn es sich irgendwie durchführen läßt, die Wegerichsamen in gemahlenem Zustande verfüttern. Wenn jedoch geeignete Mühlen nicht zur Verfügung stehen, so wird man dem Vorschlage von Dr. Fischer folgen, die Samen zu dämpfen und in ungemahlenem Zustande als Futtermittel zu verwenden. Es ist dann aber damit zu rechnen, daß man einen größeren Verlust an verdaulichen Nährstoffen mit in den Kauf nehmen muß. Man verfüttert die Wegerichsamen am besten an Rindvieh, und zwar an Mast- und Milchvieh, in Mengen von 0,5 bis 1 kg je Tag und Kopf.

Italienischer Maiskeimkuchen. Unter der Bezeichnung „Italienischer Maiskeimkuchen" mit einem angeblichen Gehalte von 38% Protein und Fett erhielten wir kürzlich ein Futtermittel zur Untersuchung, das mit dem in meinem Buch über „Die Handelsfuttermittel" beschiebenen „Italienischen Maiskuchen" identisch zu sein scheint. Wir fanden

15,2% Protein, 7,9% Fett, 54,3% stickstoffreie Extraktstoffe, darunter 17,0% Stärkemehl, und 6,9% Rohfaser. (Ausführliche Analyse unter Nr. 4 der Tabelle, S. 162.) Bei normalen mittleren Verdauungswerten berechnet sich für diesen Maiskuchen ein Gehalt von 9% verdaulichem Eiweiß und 65 kg Stärkewert pro 100 kg. Dieses Futtermittel kommt deshalb bezüglich seines Futterwertes einem Mais mittlerer Güte nahe. Der angegebene Gehalt von 38% Protein und Fett ist jedoch nicht im entferntesten erreicht, weshalb sich der Händler, der diese Ware verkauft hat, nach dem Futtermittelgesetz strafbar gemacht hat.

Brennereitrockenhefe. Bei Besprechung meines Buches über „Die Handelsfuttermittel" wurde bemängelt, daß die Brennereitrockenhefe nicht erwähnt sei. Es war dies auch nicht gut möglich, da bisher in der Literatur über dieses Futtermittel nichts bekannt war. Wir haben deshalb Anlaß genommen, eine Brennereitrockenhefe aus der Brennerei und Preßhefenfabrik Tornesch in Holstein, die uns durch Vermittlung des Herrn Prof. Dr. Windisch in liebenswürdiger Weise übersandt wurde, eingehend zu untersuchen. Wir fanden 46,5% Rohprotein, davon 38,8% Reineiweiß, 0,4% Fett, 35,7% stickstofffreie Extraktstoffe und 0,6% Rohfaser (ausführliche Analyse siehe unter Nr. 5 der Tabelle, S. 162), ferner 0,57% Kalk und 1,58% Phosphorsäure. Vom Reineiweiß waren 91,0% auf künstlichem Wege mittels Pepsinsalzsäure verdaulich. Es berechnet sich für diese Ware ein Gehalt von 35,3% verdaulichem Eiweiß und 64 kg Stärkewert. Die Brennereitrockenhefe hat hiernach eine ähnliche Zusammensetzung wie die getrocknete Bierhefe. Nach dieser einen Untersuchung zu schließen, ist der Gehalt an Protein etwas geringer als derjenige der Bierhefe. Die Verdaulichkeit des Proteins ist aber dieselbe wie bei der Bierhefe. Man wird die Brennereitrockenhefe deshalb in derselben Weise beurteilen und anwenden wie die getrocknete Bierhefe.

Erdnußhäutchen. Die Erdnußhäutchen sind als Futtermittel seit Jahren bekannt. Sie bestehen aus den roten Samenhäutchen der Erdnuß mit mehr oder weniger Kernteilen und Keimen und kleinen Mengen Erdnußschalen, die bei manchen Proben auch vollständig fehlen. Die Erdnußhäutchen enthalten 14—15% Protein und ebensoviel Fett, 30—40% stickstofffreie Extraktstoffe und, je nachdem sie mit mehr oder weniger Erdnußschalen vermengt sind, 17—26% Rohfaser; sie sind bisher als Futtermittel für Milchkühe mit

bestem Erfolg verwendet worden. Um so mehr überraschte es, als die Milch von Kühen, die mit Erdnußhäutchen gefüttert wurden, von den Verbrauchern in Ludwigshafen a. Rh. dem Produzenten, einem Gutsbesitzer der Nordpfalz, zur Verfügung gestellt wurde, da sie einen absonderlichen ölig-ranzigen Geschmack aufwies und im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes als „verdorben“ beanstandet werden mußte. Die Kühe, sieben Stück an der Zahl, wurden mit folgenden Kraftfuttermitteln gefüttert: 9 kg Erdnußkuchen bzw. Erdnußkuchenschrot, 15 kg getrockneten Biertrebern, 3 kg Erdnußhäutchen, 4,5 kg Sojabohnenschrot, dazu 5—6 kg Grummet von Trockenwiesen und Dickrüben mit Spreu bis zur Sättigung. Das Kraftfuttermittel wurde als warme Tränke gegeben. Sämtliche Futtermittel wurden von uns untersucht. Sie hatten alle eine genügende Reinheit und gaben äußerlich zu einer Beanstandung keinen Anlaß. Von den Erdnußkuchen und dem Erdnußkuchenschrot sowie den Erdnußhäutchen wurde u. a. auch der Ölsäuregehalt des Fettes bestimmt. Das Fett des Erdnußkuchenschrotes und der Erdnußhäutchen wurde als ziemlich stark sauer befunden. Von den 9,1% Fett der letzteren waren 6,1% Ölsäure, das macht 67,5% des gesamten Fettes. Der Geschmack der Milch rührte zweifellos von den Erdnußabfällen her und vor allem von den Erdnußhäutchen. Durch die größere Oberfläche geben diese besonders leicht zu Zersetzungen und Veränderungen Anlaß, und es scheint, daß die Erdnußhäutchen schon ziemlich lange gelagert haben; sie waren nicht mehr als frisch anzusprechen. Wenn man diese Erdnußhäutchen in den Mund nimmt und einspeichelt (nicht zerkaut), so ist derselbe absonderliche ölig-ranzige Geschmack wahrzunehmen, den die Milch angenommen hat. Über diese Erscheinungen lagen bisher noch keine Erfahrungen vor. Voraussichtlich sind aber in den Erdnußhäutchen die geschmackbildenden Stoffe durch die lange Lagerung erst weiter entwickelt worden. Wir haben deshalb empfohlen, die Erdnußhäutchen bei der Fütterung der Milchkühe wegzulassen und sie an Masttiere und Jungvieh zu verfüttern. Auch bei Erdnußkuchen, die viel Erdnußhäutchen enthalten, können bei größeren Rationen diese unangenehmen Erscheinungen auftreten, weshalb vielleicht die Erdnußkuchenration etwas zu kürzen und durch andere eiweißreiche Futtermittel zu ersetzen wäre. Nachdem dieser unser Rat befolgt war, hatte auch die Milch wieder einen normalen Geschmack und gab zu Beanstandungen keinen Anlaß mehr.

Johannisbrotkernkeimmehl. Ein anderes Futtermittel, das als solches bisher noch nicht auf dem Markte erschienen, aber zur Herstellung von Mischfuttermitteln verwendet worden ist, ist das Johannisbrotkernkeimmehl. Über die Herstellung dieses Futtermittels ist nichts Näheres bekannt; die Untersuchung an unserer Anstalt (ausführliche Analyse unter Nr. 6 der Tabelle, S. 162) hat ergeben, daß ein sehr hochwertiges und leicht verdauliches Futtermittel vorliegt, das zu den eiweißreichsten gehört, die wir besitzen. Wir fanden 47,4% Protein, davon 45,6% Reineiweiß, 6,4% Fett, 29,5% stickstofffreie Extraktstoffe und nur 3,1% Rohfaser. Der Gehalt an verdaulichem Eiweiß, auf künstlichem Wege mittels Pepsinsalzsäure bestimmt, beträgt 42,8%. Hieraus berechnet sich ein Verdauungswert für Rohprotein von 93,9, für Reineiweiß von 93,7. Bei Annahme mittlerer Verdauungswerte für die anderen Nährstoffe und einer Wertigkeit von 98 dürfte der Stärkewert dieser Ware 77 kg pro 100 kg betragen. Dieses Johannisbrotkernkeimmehl ist in erster Linie als Futtermittel für Milchkühe geeignet; es kann aber auch als Schweinefutter nutzbringende Verwendung finden.

Kleinfische. Bei uns in der Pfalz haben verschiedene Firmen zur Herstellung ihrer Mischfuttermittel für Geflügel sogenannte Kleinfische verwendet, die in unvermahlener Form in den Mischfuttermitteln enthalten waren. Wir haben deshalb Veranlassung genommen, uns von diesen Fischen eine größere Probe zu besorgen und diese eingehend zu untersuchen. (Ausführliche Analyse unter Nr. 7 der Tabelle, S. 162). Es wird angegeben, daß diese Fische 50—60% Protein, 5% Fett, 12% phosphorsauren Kalk und 3% Salz enthalten sollen. Die Probe bestand aus getrockneten ganzen, teilweise auch zerbrochenen, 4—6 cm, im Mittel 5 cm langen Fischen von der Form der Sardelle; ihr Gewicht betrug 0,25—0,42 g, im Mittel 0,34 g je Stück. Die chemische Analyse ergab einen Gehalt von 58,7% Protein, 2,8% Fett, 12,3% phosphorsaurem Kalk, 4,1% Kochsalz und 3,3% Sand. Es scheinen hier also in großem Maße gefangene und auf dem Seestrande getrocknete Fische vorzuliegen. Wie wir hörten, sollen die Fische aus Indien kommen. Unser Fischereisachverständiger, Herr Kreisfischereirat Werner, Speyer, dem wir die Fische zur Feststellung der Art übergaben, teilte uns mit, daß es sich hier anscheinend um eine Sardellenart handelt. Es dürfte aber kaum die gewöhnliche Sardelle (Engraulis encrasicholus L.), welche hauptsächlich im Mittel-

meer und an den südlichen Küsten des Atlantischen Ozeans, in manchen Jahren auch massenhaft in der Zuidersee vorkommt, sondern eine nahe Verwandte dieser Art sein. Die chemische Zusammensetzung entsprach durchaus der eines normalen Fischmehles, nur der Sandgehalt mit 3,3% ist zu beanstanden. Nach den Ausführungsbestimmungen des Futtermittelgesetzes muß dieser beim Verkauf angegeben werden, da er mehr als 1% beträgt. Die übrigen Angaben bezüglich Protein- und Salzgehalt sind vorschriftsmäßig gemacht worden. Beim Fettgehalt wird der angegebene Gehalt von 5% allerdings nicht erreicht. Diese Kleinfische sind in ähnlicher Weise als Futtermittel zu verwenden wie die normalen Fischmehle; besonders eignen sie sich als Futtermittel für Geflügel sowie auch als Futtermittel für Forellen und andere Fische.

Buttermilchflocken. Die Buttermilch wird aus Amerika entweder in Form der halbfesten Buttermilch „Habu“ oder in getrockneter Form als „Buttermilchflocken“ nach Deutschland als Futtermittel eingeführt. Die halbfeste Buttermilch enthält 70—74% Wasser, 10—13% Protein und 2—6% Fett, außerdem 10—13% stickstofffreie Extraktstoffe in Form von Milchzucker und Milchsäure; sie eignet sich besonders zur Aufzucht von Jungvieh und Schweinen. Auch in der Geflügelhaltung hat sich die „Habu“ als Futtermittel gut bewährt, insbesondere ist ihr diätetischer Wert hervorzuheben. Der Preis wird jedoch vielfach für zu hoch gehalten, so daß da, wo frische Molkereirückstände zur Verfügung stehen, diesen der Vorzug zu geben ist. Nur dort, wo frische Abfälle nicht zu haben sind, wird man der halbfesten Buttermilch eine gewisse Bedeutung nicht absprechen können. Die Buttermilchflocken sind in ähnlicher Weise zu beurteilen, nur sind sie wesentlich konzentrierter, weshalb sie auch in entsprechend geringeren Mengen verabreicht werden müssen. Eine von uns untersuchte Probe „Fairmonts Buttermilchflocken“ enthielt bei 6,6% Wasser 32,8% Rohprotein, davon 29,6% Reineiweiß, 5,6% Fett, 45,0% stickstofffreie Extraktstoffe, davon 39,9% Milchzucker und 5,1% Milchsäure, und 10,1% Aschebestandteile mit 3,56% Kalk und 2,46% Phosphorsäure. (Vergl. die Analyse unter Nr. 8 der Tabelle, S. 162). Das Eiweiß ist also hoch verdaulich. Von dem Rohprotein wurden 95,4, von dem Reineiweiß 94,6% auf künstlichem Wege mittels Pepsinsalzsäure verdaut. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß die Buttermilchflocken ein sehr wertvolles, hochverdauliches und brauchbares Futtermittel

für die obenerwähnten Tiergattungen darstellen und bei angemessenem Preis auch empfohlen werden können. Beim Verkauf dieses Futtermittels muß der Gehalt an Protein und Fett angegeben werden.

B a c k m a l z a b f ä l l e. In der Pfalz wurden kürzlich sogenannte „Backmalzabfälle“ oder „Backmalzkleie“ als Futtermittel in den Verkehr gebracht. Sie sind die Rückstände von der Gewinnung des Backmalzes aus gewöhnlichem Malz, das in einem Polierprozeß von dem größten Teil der Spelzen befreit wird. Dieser Backmalzabfall bestand im wesentlichen aus Gerstenpelzen; auch etwas Bestandteile von Weizen und Roggen wurden nachgewiesen. Die chemische Zusammensetzung ergab einen Gehalt von 10,3% Rohprotein, 2,5% Fett, 50,2% stickstofffreien Extraktstoffen, davon 16,1% Stärkemehl, und 19,8% Rohfaser (ausführliche Analyse unter Nr. 9 der Tabelle, S. 162). Dieser Abfall kommt wegen seines hohen Rohfasergehaltes, herrührend aus den Spelzen, insbesondere als Rauhfutter in Betracht; er ist bei angemessenem Preise in erster Linie an Rindvieh, aber auch an Pferde, zu verfüttern und kann in seinem Futterwerte mit Wiesenheu mittlerer Güte verglichen werden.

A b f a l l v o n d e r M e h l w u r m z ü c h t e r e i. In Waldsee bei Speyer besteht eine Mehlwurmzüchterei, in der Mehlwürmer als Futtermittel für Fische, Geflügel usw. gezüchtet werden. Als Futtermittel für die Mehlwürmer werden Roggenkleie und Wurzelgewächse, meistens Gelbrüben, verwendet. Der Abfall, der zum größten Teile aus Mehlwurmkot besteht, wurde früher als Düngemittel verwertet; auf Wunsch einiger Interessenten wurde er dann aber zu billigem Preis (pro 100 kg 1,80 Mk.) als Futtermittel abgegeben. Es sollen zunächst die Erfahrungen, die die Landwirte in mehreren Jahren mit diesem Abfall gemacht haben, besprochen werden. In reinem Zustande wird dieser Abfall nicht von allen Tieren gleich gern aufgenommen. Nach vorherigem Abbrühen mit Wasser und im Gemisch mit anderen Futtermitteln wurde er aber von allen Tieren anstandslos gefressen. In kleinen Mengen (1 kg je Tag und Stück Großvieh) hat dieser Abfall die Verdauung günstig beeinflußt, bei größeren Mengen stellten sich Kolikerscheinungen ein. Bei Verabreichung von 1 kg je Tag und Stück Rindvieh nahm der Kot der Tiere eine feste Form an. Das Futtermittel wirkte durchfallverhütend, welche Eigenschaft besonders im Sommer bei ausschließlicher

Grünfütterung vorteilhaft zur Geltung kam. Auch bei Verfütterung von erfrorenen Kartoffeln, die sonst Durchfall hervorriefen, an Schweine wurde dieser Übelstand durch Beigabe des Abfalles der Mehlwurmzüchterei behoben.

Nach unseren Untersuchungen besteht dieser Abfall der Mehlwurmzüchterei im wesentlichen aus Rückständen von Getreidekleie, meistens Roggenkleie; auch Rückstände von Wurzelgewächsen sind in der Ware enthalten. Diese Stoffe haben in der Hauptsache den Darmkanal der Würmer passiert, mit anderen Worten, der Abfall setzt sich in der Hauptsache aus Wurmkot zusammen. Die chemische Zusammensetzung ergab einen Gehalt von 15,0% Rohprotein, davon 11,4% Reineiweiß, 1,4% Fett, 47,6% stickstofffreien Extraktstoffen, davon 11,0% Stärkemehl, und 16,3% Rohfaser (ausführliche Analyse unter Nr. 10 der Tabelle, S. 162). Die Verdaulichkeit des Eiweißes bestimmten wir auf künstlichem Wege mittels Pepsinsalzsäure. Wir fanden nur 5,8% verdauliches Reineiweiß, so daß sich von der Gesamtmenge an Rohprotein 62,1% und an Reineiweiß nur 50,3% als verdaulich erwiesen. Man wird auch mit einem hohen Verdauungswerte der anderen Nährstoffe nicht rechnen können, schon deshalb nicht, weil die leicht verdaulichen Stoffe von dem Wurm bereits als Nahrung verwertet worden sind und nur die unverdaulichen oder schwer verdaulichen Stoffe den Darmkanal des Wurmes passiert haben dürften. Man kann annehmen, daß dieser Abfall, wenn er in der oben angegebenen beschränkten Menge von einem Kilogramm je Tag und Stück Großvieh verabreicht wird und den Tieren gut bekommt, vielleicht 30—40% des Wertes einer normalen guten Roggenkleie besitzt. Der Verkäufer dieser Ware muß aber seinen Abnehmern die nötigen Angaben über die Herkunft dieser Ware machen.

H a r n s t o f f. Der Harnstoff wird bekanntlich von der I. G. Farbenindustrie, A.-G., Ludwigshafen a. Rhein, aus dem Ammoniak gewonnen, das aus dem Stickstoff der Luft hergestellt wird; er wird im wesentlichen als Düngemittel verwertet. Man hat aber auch zahlreiche Versuche ausgeführt, um ihn als Futtermittel als Ersatz für das Futtereiweiß zu verwenden, und dabei hat sich ergeben, daß der Harnstoff, wie W. V ö l t z und Mitarbeiter, F. H o n c a m p und Mitarbeiter, J. H a n s e n u. a. nachgewiesen haben, an Milchkühe verfüttert in Mengen von 150—200 g je Tag und Kopf, 30—40% der Gesamtmenge der Ration an Eiweiß zu ersetzen imstande

ist. Eine schädliche Wirkung soll bei Verabreichung von Harnstoff niemals eingetreten sein; um so mehr überraschte der nachfolgende Fall, den ich jetzt beschreiben werde. Einem Landwirte in der Südpfalz erkrankten plötzlich drei wertvolle Kühe, die täglich als Trockenfutter Heu und Stroh, teils ganz, teils in gehäckseltem Zustande, und je Kuh einen Kübel mit warmer Tränke erhielten, in die eine Hand voll gekochte Kohlraben und eine Hand voll Kleie geschüttet wurde. In jedem der Kübel hatte der Besitzer der Kühe als übliches Magen- und Darmanregungsmittel eine Hand voll Glaubersalz getan. Etwa 10 Minuten nach dem Tränken begannen die Tiere zu zittern und stürzten nacheinander zusammen. Nach 2½ Stunden verendete das erste Tier, mit je 5 Minuten Abstand folgten die beiden anderen. Die Sektion durch den Tierarzt ergab Rötung des Darmes; insbesondere waren auf der Innenseite der Magenwände ganze Flächen hochrot, kirschrot bis blaurot gefärbt. Auch die Schleimhäute des Schlundes, besonders an der Einmündung in den Magen, waren hochrot gefärbt. Der Verdacht lenkte sich auf das Glaubersalz, nachdem die anderen Tiere des Stalles, welche dasselbe Futter, aber ohne Glaubersalz, erhalten hatten, gesund geblieben waren. Das Glaubersalz war am Abend vorher in einer Menge von 1 kg bei einem Kaufmann des Dorfes gekauft worden. In jeden Kübel wurden 250 g getan; der Rest von etwa 250 g wurde uns zur Untersuchung übersandt. Ferner wurde durch die Gendarmeriestation der Restbestand bei dem Kaufmann beschlagnahmt und uns hiervon ebenfalls eine Probe zur Untersuchung übergeben. Auch erhielten wir eine Probe von der zur Tränkebereitung verwendeten Kleie. Diese erwies sich aber als eine genügend reine, unverfälschte und unverdorbene Roggenkleie. Die Untersuchung der uns übersandten Proben Glaubersalz ergab, daß weder das zur Tränkebereitung verwendete noch das bei dem Kaufmann beschlagnahmte Salz aus Glaubersalz bestand; in beiden Fällen lag technisch reiner Harnstoff mit je 45,76% Stickstoff vor. Die beiden Proben „Glaubersalz" erwiesen sich als identsich. Der Kaufmann hatte dem Landwirt also Harnstoff an Stelle von Glaubersalz verkauft. Den Kühen wurden 250 g Harnstoff in der Tränke auf einmal verabreicht. Diese Menge hat genügt, um die Tiere zu töten. Die Menge Harnstoff, die erforderlich ist, eine Kuh zu töten, ist uns nicht bekannt. In geringer Menge gegeben, ist der Harnstoff jedenfalls nicht giftig, wie die oben angegebenen Versuche ergeben haben.

Hier ist der Harnstoff — etwa 200 g je Tag und Kopf — aber mit dem Futtermittel gleichmäßig verteilt und in mehreren Rationen gegeben worden. Der vorliegende Fall beweist aber, daß der Harnstoff schädlich wirken kann, wenn er in Mengen von 250 g auf einmal an die Tiere verabreicht wird. Wahrscheinlich hat die zu starke Konzentration der Lösung diese furchtbare Wirkung ausgelöst.

Die Frage der Verwendung des Harnstoffes als Futtermittel ist noch nicht genügend geklärt, und vorläufig wird der Harnstoff in der Praxis auch nicht als Futtermittel in Betracht kommen, sondern nur als Düngemittel verwertet werden. Wenn der Harnstoff aber dennoch als Futtermittel gegeben wird und die Bedingungen für die Verabreichung des Harnstoffes, vor allem gleichmäßige Verteilung auf die verschiedenen Tagesgaben und in dem Futtermittel selbst, nicht genau eingehalten werden, sind Schädigungen der Gesundheit der Tiere zu befürchten, wie der vorliegende Fall deutlich lehrt. Man darf deshalb den Harnstoff dem unkundigen Landwirte nicht in die Hand geben, denn dieser ist eher dazu geneigt, den Tieren etwas mehr als etwas weniger zu geben; er wird oft die Sorgfalt nicht verwenden, die beim Vermischen des Harnstoffes unter das Futter notwendig ist, und kann dann leicht erleben, daß seine Tiere zu Schaden kommen. Bei der Verwendung des Harnstoffes als Futtermittel ist also die allergrößte Vorsicht geboten.

Forstschädlingsbekämpfung mittels Flugzeug und Motorpulververstäuber durch „Meritol".

Von Dr. HERBERT SCHOTTE, Berlin.

17 Bilder und zwei graphische Darstellungen[1]).

Die Zahl der Forstschädlinge ist Legion. Und doch bewegen sich ihre Schäden allgemein bei guter Wartung des Waldes in Grenzen. Nur wenige Insekten wachsen sich bei Massenvermehrungen zu einer wirklich ernsthaften Gefahr für den Wald aus. So wurde über den Rahmen der direkt interessierten Kreise hinaus in den Jahren 1924/25 eine Schädlingskalamität bekannt, als die Forleulenraupe (Panolis flammea) in Ost- und Westpreußen, Pommern und der Mark fast 35 000 ha Wald zerstörte, die einen Holzeinschlag von nahezu 9 Millionen Festmeter ergaben.

Neben der Forleule interessieren im Rahmen dieser Ausführungen vor allem noch die Nonne, Kiefernblattwespen, Eichenwickler, Kiefern- und Frostspanner. All diesen Insekten ist gemeinsam, daß sie ein Larvenstadium, das Raupen- oder Afterraupenstadium, durchmachen, in dem sie eine rege, häufig sehr verschwenderische Fraßtätigkeit entwickeln, die im ungünstigsten Falle zu einem Verlust sämtlicher Nadeln oder Blätter, und zu einem Absterben der Bäume führt.

In anderen Zweigen der Schädlingsbekämpfung hatte man schon lange, seit 1867, erkannt, daß Arsenverbindungen, auf die Pflanzen pulverförmig aufgestäubt oder als Brühe aufgespritzt, wirksame Gifte zur Vernichtung beißender Insekten sind, d. h. solcher Insekten, die das Arsen mit der Nahrung in ihren Magen-Darmkanal aufnehmen.

Die Verwendung von Fraßgiften in Forsten knüpft sich nun an die nicht ganz leicht zu erfüllende Bedingung, daß das Gift hoch oben in die Baumkronen an den Ort der Fraßtätigkeit gebracht werden muß. Uns stehen hierzu zwei Methoden zur

---

[1]) Bildmaterial mit Genehmigung des Verlages teilweise entnommen aus „Der Deutsche Forstwirt", Berlin SW 11.

Verfügung: Das Verstäuben von Giften durch Flugzeuge oder durch Motorpulververstäuber[2]). Die erste Methode geht auf den preußischen Oberförster Zimmermann zurück, der sich dieses Verfahren bereits 1911 patentieren ließ. Die zweite Methode, die Verwendung von Motorverstäubern, ist seit 1925 bekannt, hat sich in größerem Maßstabe aber erst in allerjüngster Zeit eingeführt.

Versprachen auch schon die im Jahre 1925 gelegentlich der erwähnten Eulenkalamität — leider zu spät — begonnenen ersten Versuche Aussicht auf Erfolg, war es doch damals schon klar, daß die Methode in verschiedenster Hinsicht des Ausbaues bedürftig war. Die erste Bekämpfung in Deutschland wurde vom Flugzeug aus mit techn. 40% As_2O_5 enthaltendem Calciumarsenat durchgeführt, ein der Schlämmkreide ähnliches, stark klumpendes Pulver, das sich nur schwer fein verteilen ließ, und von dem nur recht wenig auf den schmalen glatten Nadeln haftete. Die Hauptmenge fiel zu Boden und ging damit seinem Verwendungszweck verloren.

Die Forschung mußte also vor allem an dem Streumittel selbst ansetzen. Ich habe mich im Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G. in engster Zusammenarbeit mit dem Pflanzenpathologen Herrn Dr. K. Görnitz seit einer Reihe von Jahren diesem Studium gewidmet. Wir haben dabei unser Augenmerk vor allem auch auf die äußeren Eigenschaften der Arsenmittel gerichtet.

Zuvor noch ein Wort über die Arsenverbindung selbst. Arsen ist auch für die Pflanzen nicht immer harmlos. Lösliche Arsenverbindungen, vor allem die der arsenigen Säure, rufen schwere Pflanzenschädigungen hervor. In der Schädlingsbekämpfung kommen deshalb überwiegend unlösliche Salze, vornehmlich die der Arsensäure in Frage, die erst im Magen-Darmkanal der Insekten in Lösung gehen. Unter diesen Salzen gibt man aus Preisrücksichten dem Calciumarsenat den Vorzug.

Es ist verständlich, daß pulverförmige Bekämpfungsmittel nur dann ihre Giftwirkung entfalten können, wenn sie beim Verstäuben auf den Nadeln oder Blättern haften und nicht von diesen abrollen. Ebenso wird die Gesamtwirkung leiden, wenn sich das Pulver ungleichmäßig verteilt und das eine Blatt überstark, das andere gar nicht bestäubt wird. Mit einem an und

[2]) Auf Spritzbrühen sei hier nicht eingegangen, da sich diese im Walde nicht bewährt haben.

für sich wirksamen Stäubemittel wird man also nur dann eine befriedigende Abtötung erzielen, wenn das Pulver eine ausreichende Haftfähigkeit an glatten Flächen und ein gutes Verteilungsvermögen besitzt. In praxi wird ein Pulver dann günstiger beurteilt werden, wenn es außer den genannten Eigenschaften auch gegen Witterungseinflüsse möglichst unempfindlich ist, vom Winde nicht abgeweht und vom Regen nicht oder möglichst langsam abgewaschen wird. Es muß also auch eine genügende Windbeständigkeit und Regenfestigkeit aufweisen; Ziele, denen wir heute wesentlich nähergekommen sind[3]).

Neben den genannten Bedingungen muß ein Arsenstaub noch anderen Forderungen gerecht werden. Natürlich muß er eine ausreichende Giftigkeit besitzen, die übrigens nicht nur von der Höhe des Arsengehalts abhängig ist; er muß eine dem Verwendungszweck angepaßte Korngröße und spez. Gewicht besitzen. Arsenkomponente und Streckmittel dürfen sich nicht entmischen, u. a. m.

Bevor auf die eigentliche Technik der Bekämpfung eingegangen wird, seien einige Überlegungen vorausgeschickt, die unabhängig von der Methode generelle Bedeutung besitzen. Bei diesen Ausführungen darf ich vielleicht aus den vorher genannten Schädlingen einen herausgreifen, den Kiefernspanner (Bupalus piniarus), aus zwei Gründen: Einmal interessierte dieses Insekt gerade jetzt besonders, weil es 1928 und 1929 sehr große Waldverwüstungen angerichtet hat; und zweitens, weil der Kiefernspanner eines der am schwersten zu vergiftenden Forstinsekten ist. Hier wurde die Not zur Tugend. Um ihm überhaupt wirksam beizukommen, war es nötig, die Bedingungen dafür genau zu studieren. Bei diesem Studium wurden nun Zusammenhänge aufgedeckt, die bei anderen Insekten deshalb völlig verborgen blieben, weil kein Zwang zur Aufklärung bestand.

Zuerst einen kurzen Überblick über die Biologie dieses Schädlings. Aus den serienweise an der Breitseite der Kiefernnadel abgelegten Eiern (Abb. 1) schlüpfen von Mitte Juli bis Mitte August, also etwa z. Z. der Roggenreife die Räupchen, die vier Häutungen (Abb. 2) durchmachen und sich ab Mitte

---

[3]) Das Produkt der Laboratoriumsstudien hat die Schering-Kahlbaum A.-G. unter dem Namen „Meritol“ in den Handel gebracht. Die folgenden Erfahrungen erstrecken sich im wesentlichen auf dieses, 20% As_2O_5 als Calciumarsenat enthaltende Präparat.

November (Abb. 3) verpuppen. Die Puppen überwintern im Boden. Im Mai des nächsten Jahres beginnen die männlichen und weiblichen Falter aus den Puppen zu schlüpfen. Die



Abb. 1.
Weiblicher Kiefernspannerfalter bei der Eiablage.

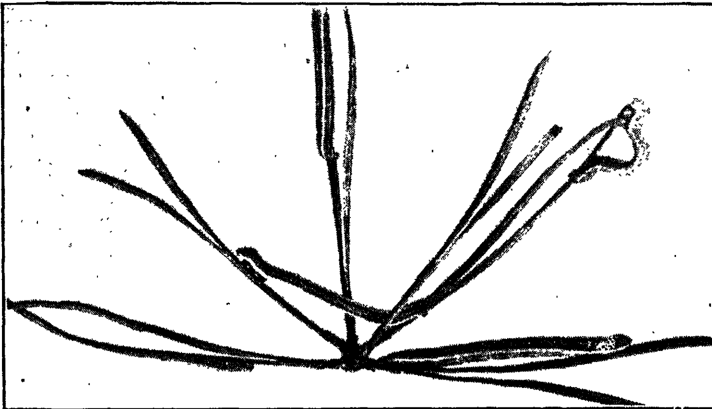


Abb. 2.
Ausgewachsene Kiefernspannerraupen (Stadium V).

Schlüpfzeit kann sich recht lange hinziehen und dauerte 1929 bis Mitte Juli, so daß die letzten Falter zur Zeit der ersten schlüpfenden Raupen flogen. Nach der Kopula legen die Falter die Eier ab und der Turnus beginnt von neuem. Das eben

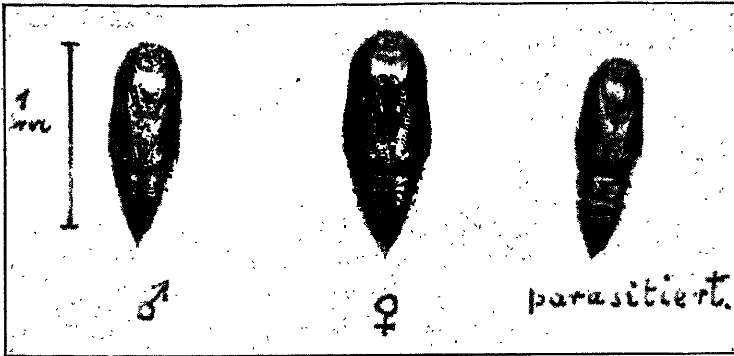


Abb. 3.
Kiefernspannerpuppen, männlich, weiblich, einen Parasiten (Schlupfwespe oder Raupenfliege) enthaltend.

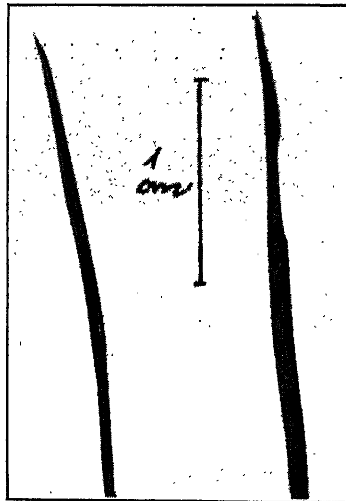


Abb. 4.
Rillenfraß des jungen Kiefernspanners.

geschlüpfte Ei-Räupchen, das erste Stadium, nascht zuerst auf der Breitseite, vornehmlich alter Nadeln herum, nimmt also relativ viel Nahrung von der Oberfläche der Nadeln auf. Bald aber zeigt sich ein anderes Fraßbild (Abb. 4): Rillenfraß. Eine tiefe Rille wird in die Breitseite der Nadel hineingefressen, wobei der Spanner nur wenig von der Nadeloberfläche, den Hauptteil seiner Nahrung aus dem Nadelinneren in sich aufnimmt. Beim Einhäuter haben wir ebenfalls ausgeprägten, tief in das Innere der Nadel reichenden Rillenfraß, der auch noch das Fraßbild des jungen Zweihäuters ist. Die späteren Fraßbilder (Scharten- und Stumpffraß) können hier übergangen werden.

Wenn wir die Spannerraupen durch Arsen vergiften wollen, müssen wir uns klar darüber werden, mit welcher Dosis wir dieses Ziel erreichen können. Das führt zu der Frage: Wie groß ist bei einer bestimmten Dosis „Meritol" pro ha (z. B. 50 kg) im Idealfalle die Schichtdicke des Staubes auf den Nadeln, und in welchem Zusammenhange steht sie mit dem Fraßbild und der Dosis letalis?

Tabelle 1.

Theoretische Schichtdicke des Meritols auf Nadeloberflächen.

Schüttgewicht des Meritols 0,75; spez. Gewicht des Meritols 2,63.

	Schichtdicke
1 kg Meritol pro 1 m²	0,38 mm
1 kg „ „ 10 000 m² = 1 ha	0,000038 „
50 kg „ „ 1 ha auf Fußboden	0,0019 „
50 kg „ „ 1 ha auf Kiefernbestand . 0,95 μ =	0,00095 „
Wellenlänge des sichtbaren Spektrums . . . . 0,5 μ =	0,0005 mm
Durchmesser absinkender Nebeltröpfchen	0,02 „
Maximale Korngröße des Meritols (10^4 Maschen cm²) . .	0,1 „
Durchschnittliche Korngröße des Meritols	0,05 „
Von Kiefernadel (100 mm²) wird bedeckt $\frac{0,95}{50}$ . . .	1,9 mm²
Spannerrille (10×0,5 mm²) bedeckt $\frac{1}{20}$	5 „
Auf einer Nadel: 0,25 mg Meritol = 0,05 mg As_2O_5 =	800 M.-K.
Eine Rille: 0,0125 mg Meritol = 0,0025 mg As_2O_5 = 2,5 γ =	40 „
Ausgew. Spanner (Stad. IV—V) überlebt As_2O_3 1—2 γ =	16—32 „
„ „ (Stad. V) stibt bei 3—10 γ =	48—160 „
Junger Spanner (Stad. I—II) stirbt bei 0,1—2,0 γ. =	2—32 „

Das Schüttgewicht des Meritols ist 0,75. Das spez. Gewicht, also die Meritolkörnchen (M.-K.) allein ohne Luftzwischenräume, ist 2,63. 1 l Wasser auf einem Quadratmeter

bildet eine Schicht von 1 mm Höhe (Regenmessung), 1 kg Meritol den 2,63. Teil: 0,38 mm. 50 kg auf 1 ha Fußboden $1{,}9 \times 10^{-3}$ mm. Nun ist aber die Nadeloberfläche einer Kiefernkrone größer als die von ihr „beschattete“ Bodenfläche, etwa doppelt so groß. Die Schichtdicke sinkt also auf $9{,}5 \times 10^{-4}$ oder 0,95 μ, das ist eine Schicht, die unvorstellbar ist. Sie kommt in die Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Spektrums, die bei 5×10^{-4} mm liegt. Absinkende Nebeltröpfchen sind Riesen dagegen und über 20 mal größer.

Diese Schichtdicke kann aber nur eine theoretische Zahl sein, aus dem einfachen Grunde, weil die Meritolkörnchen erheblich größer sind als diese Schicht verlangt. Wenn wir die Körnchen würfelförmig annehmen, ist ihre maximale Kantenlänge 0,1 mm. Im Durchschnitt wird die Kantenlänge etwa 0,05 mm betragen. Die Zahl ist z. Zt. geschätzt, wahrscheinlich liegt sie noch etwas tiefer. Die Körnchen sind also rund 50 mal größer als die, die sich aus der kontinuierlichen Schichtdicke berechnen. Dementsprechend bedecken die Meritolkörnchen nur den etwa 50. Teil der Nadeloberfläche, also 1,9 mm^2. Wenn man sich ausrechnet, wieviel Meritolkörnchen dazu gehören, um $^1/_{50}$ der Nadel zu bedecken, so kommt man auf die Zahl 800. Bei absolut gleichmäßiger Verteilung ist der Spanner gezwungen, von der Oberfläche der Nadel 40 Meritolkörnchen zu fressen. Rechnen wir die Körnchen auf ihren Arsensäureanhydridgehalt um, so kommt auf eine Nadel 5×10^{-2} mg As_2O_5 oder 0,25 mg Meritol. Davon nimmt der Spanner $2{,}5 \times 10^{-3}$ mg auf.

Ich habe 75 Tage nach der Bestäubung lebende Kiefernspannerraupen gesammelt, die bei der Analyse nicht weniger als 1 bis 2 tausendstel Milligramm Arsenik oder, in Meritolkörnchen ausgedrückt, 16—32 Körnchen aufwiesen. Der ausgewachsene Spanner überlebt also eine Meritoldosis, die in der Größenordnung der Dosis liegt, die der junge Spanner beim Rillenfraß in sich aufnimmt. Zum Vergleich sind in Tabelle 1 die Arsenmengen gegenübergestellt, die von K a l a n d a d z e in arsentoten Kiefernspannern gefunden wurden.

Die eben aufgeführten Zahlen sind nicht als absolute Zahlen, sondern nur als Größenordnungen zu bewerten. Es finden sich in der Rechnung mehrere grobe Schätzungen, die erst auf Grund weiteren Materials sichergestellt werden

können. Ich glaube aber doch, daß die Zahlen genau genug sind, um über wichtige Punkte Aufschluß zu geben.

Was sagen nun diese Zahlen?

1. Daß das junge Räupchen wesentlich arsenempfindlicher ist als der ältere Spanner, daß wir also bei frühzeitigem Stäuben mit einer geringeren Arsendosis auskommen, und daß wir mit fortschreitender Entwicklung des Spanners auch die Dosis erhöhen müssen.

2. Daß sich die Dosis von 50 kg/ha gerade in der Größenordnung der zur Vergiftung des Spanners notwendigen Arsenmenge bewegt. Damit wird erklärlich, daß wir mit einer wenig vermehrten Dosis bereits starke Effekte erzielen. Würden wir sowieso mit einem 1000fachen Überschuß arbeiten, bleibt es sich gleich, ob wir die Menge verdoppelten.

3. In die Rechnung geht die Nadeloberfläche einer Kiefernkrone ein. Steigt diese Oberfläche, bestäuben wir also statt eines etwa 60jährigen Holzes eine Dickung, so sinkt die Anzahl der Körnchen pro Nadel, wir müssen also die Dosis erhöhen.

4. Die Zahlen sind unter der Voraussetzung errechnet, daß alles Meritol auf die Nadeln gelangt und nichts verlorengeht. Die Körnchenzahl pro Nadel wird also sinken, wenn aus irgendwelchen Gründen Arsenverluste eintreten, sei es, daß unzureichende Verstäubungseinrichtungen verwandt werden oder unsachgemäß gestäubt wird, daß Wind und Regen die Körnchen von den Nadeln weht oder abwäscht, sei es, daß die Haftfähigkeit des Stäubemittels gering ist usw. Mit dem Sinken der Körnchenzahl, oder was das gleiche ist, der wirksamen Dosis, wird eine Abnahme der Vergiftungsquote einhergehen.

5. Der Berechnung ist eine Fraßrille von 5 mm² zugrunde gelegt. Die aufgenommene Nadelmasse, die Fraßintensität des Spanners ist nicht immer gleich, sie hängt vor allem vom Wetter ab. Warme, sonnige Tage werden den Fraß begünstigen, kalte ihn hemmen.

6. Endlich ist aus dieser Berechnung zu entnehmen, daß die Feinheit und das Verteilungsvermögen des Pulvers von größter Bedeutung ist. Wenn sich die gesamte für eine Nadel bestimmte Arsenmenge zusammenklumpt — der Klumpen würde nur 2 mm² Fläche einnehmen —, dann wird der Spanner genügend Gelegenheit haben, unvergiftetes Futter zu fressen.

Wir können die Gesamtabtötung, den Erfolg der Spannerbekämpfung, einer Forstschädlingsbekämpfung überhaupt, als eine Funktion der Giftdosis betrachten, die selbst wieder das Produkt einer gewissen Zahl Faktoren ist, nämlich der folgenden:

Tabelle 2.

Elemente der wirksamen Arsendosis.

Die zur Abtötung eines Forstschädlings notwendige Arsendosis wird bestimmt durch:

1. Art des Schädlings (Fraßart, Arsenempfindlichkeit);
2. Güte des Arsenstaubes (Giftigkeit, Haftfähigkeit, Witterungsbeständigkeit);
3. Bekämpfungszeit (Raupenstadium, Frühfraß);
4. Witterung (Regen, Wind);
5. Fraßintensität (Temperatur, Fraßmenge);
6. Raupenbefall pro Krone;
7. Gefährdung des Bestandes (vorjähriger Kahlfraß);
8. Bestandsart (Nadelmasse, Altholz, Schonung);
9. Brauchbarkeit der Verstäubungsapparate (Flugzeug und Motorverstäuber);
10. Regiemomente (Zuverlässigkeit des Personals usw.).

Wir haben den Bekämpfungserfolg als eine Funktion der wirksamen Dosis aufgefaßt. Welche Dosen kommen nun praktisch in Frage?

Die niedrigste wirksame Dosis wurde bei denkbar günstigen äußeren Bedingungen zu 43 kg pro ha ermittelt (Forst Lüderitz, Altmark). Während der Schlüpfzeit der Raupen in der heißesten Jahreszeit bei einem Befall von nur 6000 Raupen auf einer vorjährig kaum geschädigten Krone waren 43 kg die Grenzdosis, die die Raupenzahlen auf etwa 300 pro Krone herabsetzten. Eine so niedrige Dosis ist allerdings nur in Ausnahmefällen wirksam. In Waren (Mecklbg.) wurde bei 3—5000 Raupen mit 80 kg ein der Vernichtung des Spanners gleichkommender Erfolg erzielt. Desgleichen in Schnöggersburg bei 15 000 Raupen, da die Bestäubung erst nach 39 Tagen den ersten Regen bekam. Regnet der Arsenbelag, evtl. am gleichen Tage, ab, dann sind recht hohe Dosen notwendig. In dreimaliger Bestäubung 193 bzw. in zweimaliger — entsprechend der schon vorgeschrittenen Raupenentwicklung — 190 kg. Ein kleines, sehr schlecht zu bestäubendes, aus forstlichen Gründen wichtiges Gebiet, das im Vorjahre völligen Kahlfraß erlebt hatte, benötigte zur Rettung nicht

weniger als 245 kg; ein Ausnahmefall, solche Bestände wird man normalerweise zugunsten anderer aufgeben.

Tabelle 3.

Meritoldosen, die den Kiefernspanner unter ein schädliches Maß herabminderten.

Ort	Bemerkungen	Raupenbefall pro Krone	kg Meritol pro ha
Landsberg-Jagen 20	Während der Raupenschlüpfzeit bekämpft	6 000	43
Stadtforst Waren		3000—5000	80
Schnöggersburg, Jagen 31, Dreieck	Bestäubung regnete erst nach 39 Tagen ab	15 000	80
Jagen 31	1. und 2. Bestäubung regnete am gleichen Tage ab	30 000	50 + 66 + 77 = 193
Jagen 45 a	1. Bestäubung regnete am gleichen Tage ab	30 000	90 + 100 = 190
Jagen 37	Vorjähriges Kahlfraßgebiet in schwer zu bestäubendem Talkessel. 1. Bestäubung regnete ab	ca. 20 000	82 + 113 + 50 = 245

Wir wollen uns nunmehr der technischen Seite der Forstschädlingsbekämpfung, der eigentlichen Bestäubung, zuwenden und zuerst die Praxis der Flugzeugbestäubung an der Hand von einigen Bildern verfolgen. Wir beginnen mit der Streueinrichtung.

Die Abb. 5 zeigt das Schema einer sehr einfachen Streuvorrichtung eines A. E. G.-Flugzeuges. In den Rumpf des Flugzeuges, im Bilde ohne Bespannung sichtbar, ist ein Gifttank eingebaut, der unten durch einen Schieber verschließbar ist. Der Schieber wird vom Führersitz aus durch ein Handrad betätigt. Beim Öffnen des Schiebers fällt das Gift senkrecht zur Flugrichtung aus dem Tank. Das Herausfallen wird durch das sogen. Staudruckrohr unterstützt, das den Luftgegendruck der fliegenden Maschine ausnützt. Das herausfallende Pulver wird von darunterliegenden Luftschichten noch einige Zeit getragen, wie auf den späteren Bildern zu sehen ist.

Abb. 6 stellt das A. E. G.-Flugzeug selbst dar. Ein Doppeldecker, der Führersitz vor dem Giftbehälter. Das Flugzeug

wird gerade mit dem Gift beladen, das in Papierbeuteln à 25 kg verpackt ist. Das Einladen soll möglichst schnell vor sich gehen, da gewöhnlich nur wenige Stunden am Tage zum Streuen zur Verfügung stehen. Außerdem muß eine Staubentwicklung vermieden werden, um Vergiftungen der Arbeiter, die allerdings durch Staubmasken geschützt sind, auszuschließen, teils auch um den Flugplatz, meist Viehkoppeln, nicht mit Arsen zu verseuchen.

Abb. 7 zeigt noch einmal den Vorgang des Beladens vergrößert an einer Casparmaschine. Dieses Flugzeug ist als

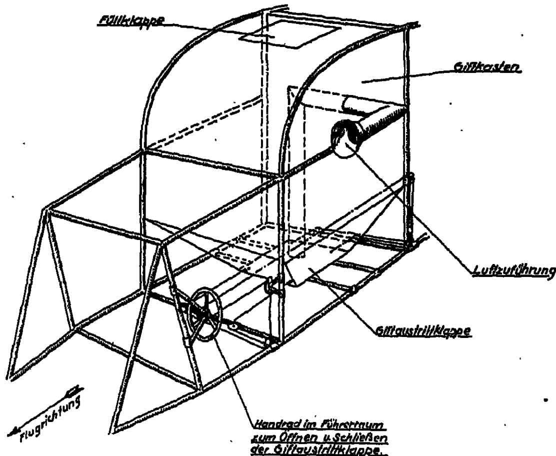


Abb. 5.
Streueinrichtung eines A. E. G.-Flugzeuges der Hansa-Luftbild G. m. b. H.

Spezialtyp für Waldbestäubungen konstruiert. Es trägt seinen Giftbehälter im Schwerpunkt der Maschine, der Führersitz liegt hinter dem Giftbehälter. Bei großen Kalamitäten, die sich über Tausende von Hektar erstrecken, reicht ein Flugzeug nicht aus, um die Bekämpfung rechtzeitig durchzuführen (Abb. 8).

Das Streugut verläßt das Flugzeug als ein relativ dichter, gleichmäßiger Staubzylinder (Abb. 9), der bei ruhigem Wetter noch einige Minuten vom „Kielwind“ des Flugzeuges zusammengehalten in der Luft schwebt. Langsam gerät die Wolke in Auflösung, die in eigenartigen Wirbeln erfolgt, und schließlich werden die Kronen regelmäßig eingenebelt (Abb. 10).

Hierzu ist es aber wichtig, daß sich die Verteilung der Wolke oberhalb der Baumkronen vollzieht. Dringt die Wolke in geschlossener Form in das Kronendach ein, erfolgt die Verteilung erst unterhalb der Kronen, und es werden nur schmale



Abb. 6.
A. E. G.-Flugzeug beim Beladen mit Arsenstaub.

Streifen, diese allerdings übermäßig stark, bestäubt, während die zwischen zwei Flugbahnen liegenden Gipfel nicht erfaßt werden. Die Verteilungsmomente der Wolke sind zu ver-



Abb. 7.
Caspar-Flugzeug C 32 (Spezialtyp für Waldbestäubungen) beim Beladen mit Arsenstaub.

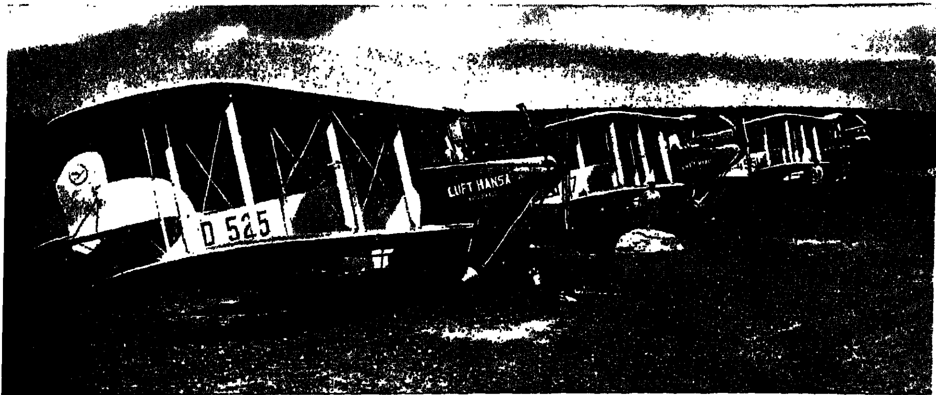


Abb. 8.
Flugzeugpark der Hansa-Luftbild G. m. b. H. auf einem Notlandeplatz in Pommern bei der Kiefernspannerbekämpfung mittels Meritol.

schiedenen Zeiten verschieden. Wird bei lebhaftem Winde gestreut, verteilt sie sich sofort, und der Pilot hat Mühe, das Pulver an die richtige Stelle zu dirigieren. Er muß — wenn überhaupt möglich — sehr tief fliegen, damit ihm das Pulver

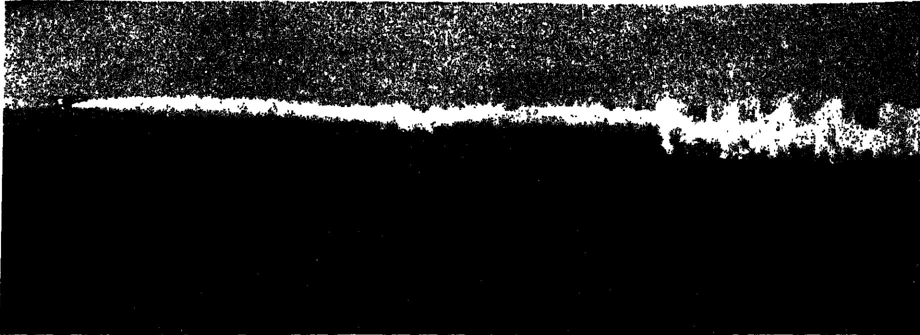


Abb. 9.
Streuwolke über den Kronen. Ende der Wolke in Auflösung begriffen.



Abb. 10.
Kiefernkronen vom Flugzeug aus eingestäubt.

nicht buchstäblich in alle Winde weht. Bei ruhiger, kühler Luft muß er höher fliegen. Die Wolke hält sich lange in geschlossener Form zusammen, da ihre Verteilungsmomente gering sind. Wird der Wald von der Sonne bestrahlt, erwärmt er sich schneller als die umgebende Luft, und aufsteigende

Luftströme erschweren das Eindringen des Pulvers in den Wald außerordentlich. Deshalb kann nur in den frühen Morgen- und späten Nachmittagsstunden gestreut werden. Der Streupilot muß große Erfahrungen haben, um bei Beachtung aller Bedingungen eine einwandfreie Bestäubung durchzuführen.

Eine Flugzeugbekämpfung ist mit einem gewissen Aufwand verknüpft. Das Flugzeug ist ein recht komplizierter, im Gebrauch teurer Apparat, der nicht nur eines geübten Piloten zur Führung, sondern auch guter Monteure zur Wartung bedarf. Ein geeigneter Flugplatz, von dessen Güte sehr viel für die rasche Durchführung der Bestäubung abhängt, ist nötig. Schon aus diesen Gründen ist das Flugzeug auf kleinen Ge-

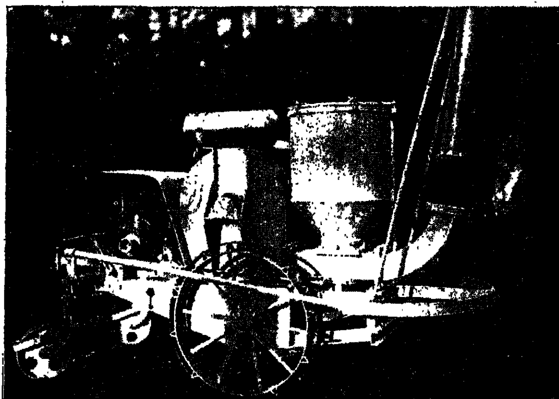


Abb. 11.
Selbstfahrender Motorpulververstäuber
Modell „Schering-Kahlbaum A.-G."

bieten unrationell. Vor allem aber verlangt die hohe Geschwindigkeit des Flugzeuges — etwa 2 km in der Minute — große Flugstrecken.

Es ist verständlich, daß man für diese Fälle nach einem zweckentsprechenden Ersatz suchte und ihn auch in dem Motorpulververstäuber fand. Dieser Apparat arbeitet gerade entgegengesetzt wie das Flugzeug. Vom Boden her wird dem Streugut durch ein Gebläse eine Beschleunigung erteilt, die das Pulver im Verein mit atmosphärischen Strömungen in die Kronen treibt. Abb. 11 zeigt einen solchen Motorverstäuber, Selbstfahrer, Modell der Firma Schering. Der Apparat arbeitet

folgendermaßen: Aus einem etwa 75—100 kg Giftstaub fassenden Behälter fällt das Pulver in den Luftstrom eines Gebläses und wird mit Luft gemischt durch ein Rohr hochgeblasen. Das Gebläse wird von einem sechspferdigen DKW.-Motor — im Bild verdeckt — angetrieben. Um ein regelmäßiges Nachfallen des Pulvers zu gewährleisten, ist in dem Tank ein Rührwerk angebracht, das ebenfalls von dem Motor durch eine

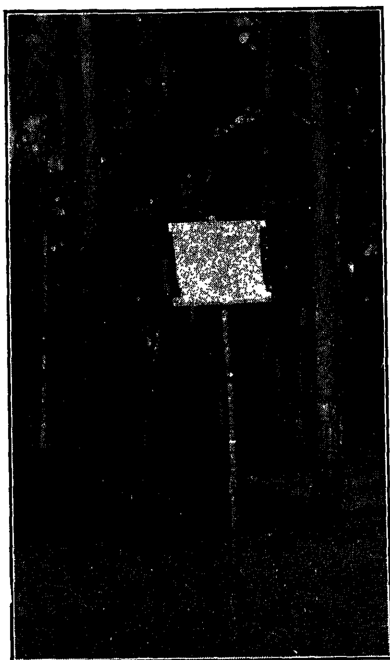


Abb. 12.
Markierungstafel, die die Durchgangsbahnen der Motorverstäuber durch den Wald kennzeichnet.

Riemenübertragung betrieben wird. Die Regulierung der Pulvermenge geschieht durch einen Schieber, der mittels des auf dem Bilde sichtbaren Handgriffes betätigt wird. Ein zweiter Motor dient zur Fortbewegung.

Praktisch wird bei einer Bestäubung so vorgegangen, daß man mit Hilfe eines Zufuhrwagens das Gift in den Wald

schafft und auf einem Gestellweg den Apparat belädt. Man fährt mit dem Verstäuber in etwa 15—20 m Abständen, die durch kleine Flaggen (Abb. 12) markiert werden, quer durch den Wald. Die nicht zu kompakte Wolke verläßt etwa 3 m



Abb. 13.
Streuwolke eines Motorverstäubers (vom Pferd gezogenes Modell).

über dem Erdboden den Apparat und steigt unter trichterförmiger Verbreiterung in die Kronen (Abb. 13). Im Idealfalle hält die Kronenmasse die Streuwolke geradezu fest und filtriert aus ihr den Staub heraus. In der Abbildung treibt die Wolke

auf den Beschauer zu, während die Fahrrichtung parallel zur Bildebene, also senkrecht zur Windrichtung verläuft. Man nützt den Wind aus, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Streuwolke zu erreichen. Bei sich abkühlendem Walde ist es unmöglich, die Streuwolke in die Kronen zu dirigieren, selbst wenn man sich (Abb. 14) langer Aufsatzrohre (etwa 7 m hoch) bedient. Der Gebläsedruck macht sich auf



Abb. 14.
Gegen Abend wird die Streuwolke, ohne die Kronen zu erreichen, trotz langer Aufsatzrohre zu Boden gedrückt.

1—2 m bemerkbar, aber dann kommen die viel größeren atmosphärischen Kräfte zur Geltung, und die Wolke wird zu Boden gedrückt. Umgekehrt kann der Staub auch oben aus dem Walde heraustreiben, wenn sich die schon beim Flugzeug erwähnten aufsteigenden Luftströmungen bemerkbar machen. Da diese gleichsinnig dem Gebläsedruck wirken, muß man letzteren bei starken aufwärts gerichteten Strömungen drosseln.

Durch diese Momente werden auch die Arbeitszeiten diktiert. Morgens und abends bei kühlem Walde, also etwa zu den Zeiten, in denen das Flugzeug arbeitet, versagt der Verstäuber, ebenso auch meistens zur Mittagszeit, wenn lebhafte Winde und durch den stark sonnenerhitzten Wald kräftige aufsteigende Luftströme wirksam werden. Die Tagesdurchschnittsleistung von drei Verstäubern kommt etwa der eines Flugzeuges gleich.



Abb. 15.

Probefällung einer Kiefer auf einen Plan. Die Raupen werden nach Abschütteln von den Zweigen ausgezählt.

Der Raupenfraß macht sich in der ersten Zeit nicht so bemerkbar, daß man in einem bestäubten Waldteile die Wirkung des Giftes ohne weiteres erkennen könnte. Um die Vergiftung zu kontrollieren, kann man verschiedene Wege einschlagen. Entweder fällt man einige Stämme derartig, daß die Krone auf einem vorher ausgelegten Plan zu liegen kommt, schüttelt die Raupen von den Zweigen ab und zählt sie aus (Abb. 15). Diese Probefällungen sagen aber kurz nach der Bestäubung recht wenig; man weiß nicht mit Sicherheit, wieviel Raupen auf der Krone waren, da der Befall von Baum

zu Baum stark wechselt, ist vielleicht über die Zahl erschreckt, die noch darauf ist, ohne sagen zu können, wieviel noch zugrunde gehen werden. Zur ständigen Kontrolle des Waldes ist es zweckmäßiger, einen anderen Weg zu gehen. Man spannt unter einer Krone ein Tuch aus und sammelt nun möglichst häufig die toten Raupen von diesem Tuch ab.

Im Forst Schnöggersburg (Altmark) fielen auf ein 2 m² großes Tuch (Abb. 16) 2100 Kiefernspannerraupen herab. Die Krone hatte eine Streubreite von etwa 20 m², umgerechnet auf

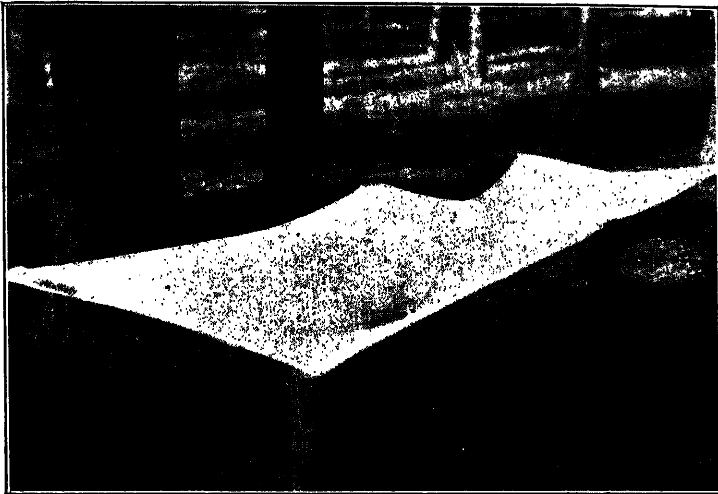
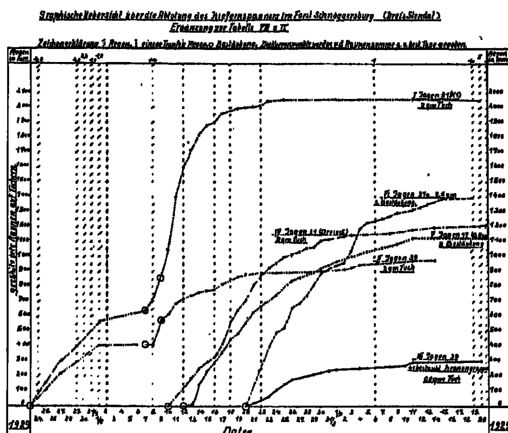


Abb. 16.
Kot- und Raupenfang, der, unter einer Krone aufgestellt, zur Kontrolle der Raupenvergiftung dient.

die Krone wurden also über 20 000 Raupen getötet. Dieses Tuchverfahren gibt sicher keine absoluten, sondern nur Annäherungswerte. Bei lebhaftem Winde werden Raupen über das Tuch hinweggeweht, vertrocknete Eiräupchen, mit Rindenbestandteilen gemischt, sind kaum zu erkennen, Ameisen tragen Raupen fort usw. Vor allem fallen nicht alle toten Raupen von den Zweigen herunter. Trotzdem glaube ich, daß die Tuchmethode, wenn sie sorgfältig gehandhabt wird, doch ein recht gutes Bild über den Fortschritt der Vergiftung gibt.

Wenn wir uns diesen Vergiftungsvorgang graphisch auftragen, so kommen wir zu folgenden Kurven.

Als Abszisse sind die Daten aufgetragen, als Koordinate die Summe der abgetöteten Raupen. Jeder Punkt der Kurven gibt also die Gesamtzahl der an einem bestimmten Tage abgetöteten Raupen an, die Kreise sollen den Bestäubungstag kennzeichnen. Kurve IV: das Gebiet wurde am 10. August bestäubt, am 13. August fanden sich 180 Raupen auf 2 m², am 14. 250 Raupen, am 25. 1000 Raupen usw. Die Kurve



ist zuerst sehr steil, langsam verflacht sie sich, um schließlich asymptotisch auszulaufen. Diese Kurve dürfte einzig dastehen. Abgesehen davon, daß solche Kurven meines Wissens überhaupt neu sind, liegt hier ein Laboratoriumsversuch im Freiland vor, der während der ganzen Vergiftungszeit durch keinen ernstlichen Regen gestört wurde. Die schrägen, von oben nach unten laufenden Striche deuten die Regenfälle an, deren Stärke oben in Millimeter Wasser ausgedrückt ist. Die kleinen Punkte stellen winzige, unschädliche, gewöhnlich noch nicht meßbare, mindestens aber unter 1 mm liegende Regenfälle vor. Erst am 19. September, nach 41 Tagen, kam der erste Regen.

Die Ermittlung der Gesamtabtötung bzw. des Raupenbestandes nach der Bekämpfung ist nur durch Fällen einer möglichst großen Anzahl von Probestämmen und Auszählen

der überlebenden Raupen möglich. In der Tabelle 4 sind einige Zahlen zusammengestellt, die den durch Probefällungen ermittelten Raupenbefall vor und nach der Bekämpfung in einigen Jagen wiedergeben. Aus diesen Zahlen läßt sich die prozentuale Abtötung errechnen, die zwischen 97 und 100% liegt. Danach hat die Methode nahezu Unmögliches geleistet.

Tabelle 4.

Erfolg der Kiefernspannerbekämpfung durch Meritol, ausgedrückt in Prozent der abgetöteten Raupen.

Forst Schnöggersburg, Jagen	Raupenzahlen vor der Bekämpfung	Raupenzahlen nach der Bekämpfung	Es wurden abgetötet Raupen in %
17	15 000	396	97,4
17	6 230	33	99,5
20	7 000	57*)	99,2
31	21 000	8*)	99,96
37 a	10 750**)	93*)	99,1
43 a	12 000**)	350*)	97
39 a	7 000	9*)	99,1
49 a	3 100	29	99
50 b (Rand)	5 000	0	100

*) Durchschnittszahl.

**) Befall nach der Bekämpfung am 2., 3., 8.!! Ein Teil der Raupen war bereits getötet.

Diese Zahlen sind aber nur größenordnungsgemäß zu werten. Man kann nicht beliebig viele Probefällungen anstellen, das würde viel zu lange dauern. Man wird in einem Gebiet mit etwa 5000 bis 12 000 Stämmen höchstens 2 bis 4 Stämme fällen und zieht aus dem Verhältnis 2—4: 5000—12 000 Schlüsse auf die Gesamtabtötung. Diese Rechnung muß natürlich sehr ungenau werden, weil man bei den Probefällungen einer großen Anzahl von Zufälligkeiten ausgesetzt ist. Obwohl die Prozentzahlen den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen dürften, fehlt ihnen die Beweiskraft.

Um die Unsicherheiten einzelner Probefällungen auszuschalten, sind in der folgenden Tabelle 5 unabhängig von den Jagen sämtliche Probefällungen zahlenmäßig hintereinander geordnet nach der Höhe der Raupenzahl zusammengestellt.

Vor der Bekämpfung liegen die Zahlen hoch in den Tausenden, nach der Bekämpfung ist überwiegend die 0., 1. und 2. Zehnerpotenz vertreten, und nur die letzten drei Zahlen überschreiten die Zahl 1000. Die Durchschnitte verhalten sich wie 10 600 : 320. Aus der Summe dieser Zahlen geht ein-

Tabelle 5.

Kiefernspannerbefall vor und nach der Bekämpfung.

Forst Schnöggersburg.

Pro Krone gezählte Raupen vor der Bekämpfung.

3 500	5 000	6 250	6 640	7 000
10 000	10 750	12 000	14 000	15 000
	16 000	21 000		

Durchschnitt aus 12 Fällungen: 10 600.

Pro Krone gezählte Raupen nach der Bekämpfung.

0	0	0	1	2
2	7	10	12	20
23	23	25	29	33
33	42	60	86	108
112	123	128	183	247
249	253	290	300	317
327	396	400	450	468
470	573	677	1490	1500
		3360		

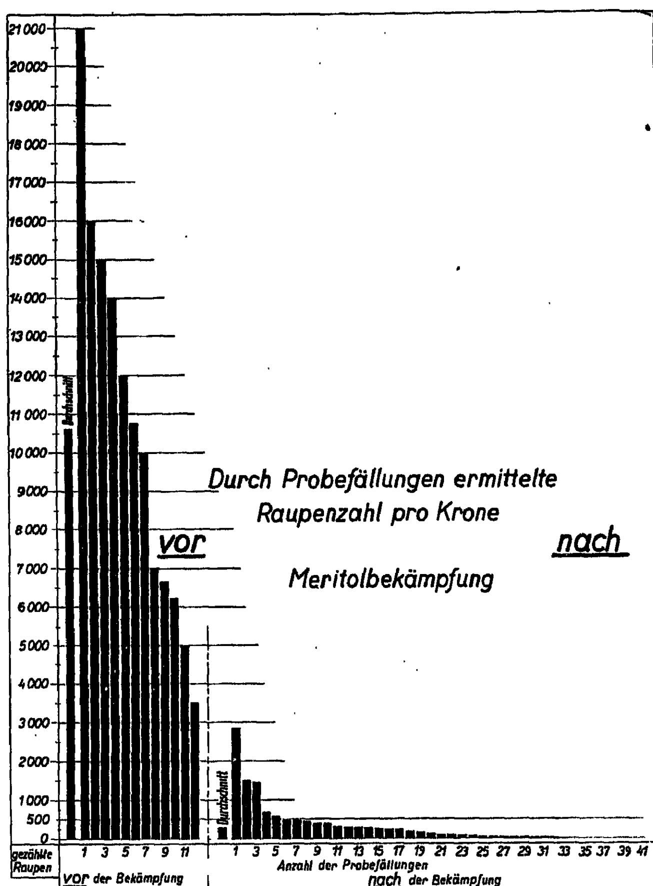
Durchschnitt aus 41 Fällungen: 320.

deutig hervor, daß der Raupenbefall enorm gedrückt wurde. Noch einleuchtender ist das Bild, wenn diese Zahlen graphisch aufgetragen werden. Als Abszisse fungieren die Anzahl Probefällungen vor und nach der Bekämpfung, als Koordinate die gefundenen Raupenzahlen.

Aus diesen Zahlen leitet sich als Selbstverständlichkeit her, daß die bestäubten Gebiete grün geblieben sind (Abb. 17).

Zum Schluß sei noch ein Wort über die Gefahren der Arsenbestäubung für Mensch und Tier gesagt, ein Thema, das immer wieder zu erneuten Diskussionen in Fach- und Tagespresse Anlaß gibt. Bei den ersten Bestäubungsversuchen sind tatsächlich Wildvergiftungen mit tödlichem Ausgang beobachtet worden. Da man seinerzeit technisches, hochprozentiges Arsenat verwandte, das zu starker Klumpenbildung neigte und geringe Haftfähigkeit besaß, war der Waldboden nach der Bestäubung weiß bedeckt mit dem Arsenmittel, es also gar nicht zu vermeiden, daß sich Warmblüter vergifteten. Bei einer kunst-

gerechten Bestäubung mit den heutigen vervollkommneten Arsenmitteln und Methoden sieht man mit bloßem Auge dem Walde die Bestäubung überhaupt nicht an. Es gelangt nur



sehr wenig Arsen auf den Waldboden, die Hauptmenge verbleibt in den Kronen. Dadurch wird die Vergiftungsgefahr stark herabgesetzt. Leider sind Bienen gegen Arsen äußerst empfindlich und müssen aus dem Bestäubungsgebiet fortgeschafft werden.

Dagegen ist von den verschiedensten Seiten einwandfrei festgestellt worden, daß Raupenparasiten (Ichneumonen und Tachinen), Vögel (Stare, typische Raupenfresser!) und Wild seit Einführung niedrigprozentiger, gut haftender Staubmittel keinerlei Schaden mehr genommen haben. Und Menschen? Wer selbst einmal an einer Bestäubung teilgenommen hat, ist

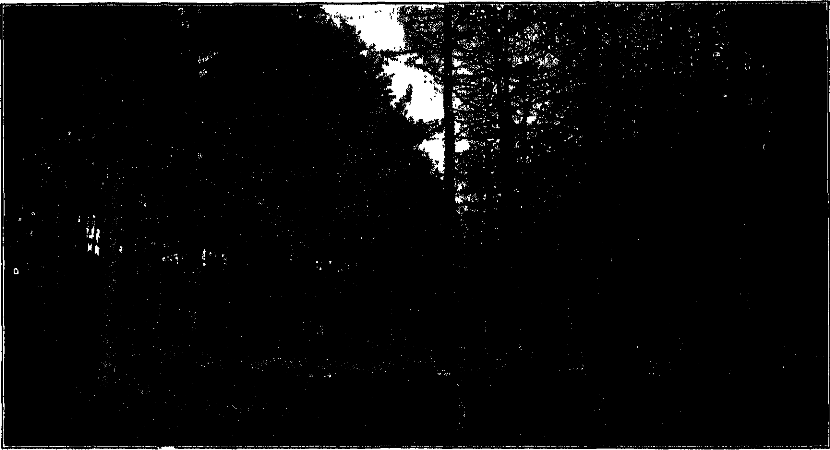


Abb. 17.

Links: Bestäubter, grün erhaltener Wald. Rechts: Unbestäubter, kahlgefressener Wald.

maßlos erstaunt, wie leichtsinnig nach anfänglicher, bald überwundener Angst mit dem Gift umgegangen wird, und trotzdem ist mir bisher kein Fall einer ernsthaften Arsenvergiftung (von Durchfällen, die man vielleicht auf Arsen hätte zurückführen können, abgesehen) bei Menschen bekanntgeworden. In der wasserunlöslichen fünfwertigen Form als Calciumarsenat scheint das klassische Gift Arsen dank seiner geringen Resorbierbarkeit wesentlich harmloser zu sein, als in seinen wasserlöslichen dreiwertigen Verbindungen.
